

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE FILME POLIMÉRICO ATIVO
PARA EMBALAGEM DE FRUTAS E HORTALIÇAS.”**

Autor: Enga. Ticiane Denise Barboza Fernandes

Orientadora: Profa. Dra. Leila Peres

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Agosto 2001

UNIDADE S/D
Nº CHAMADA T/UNICAMP
F391d
V EX
TOMBO BC/ 51245
PROC 16.837/02
C DX
PREÇO R\$ 11,00
DATA 23/10/02
Nº CPD

CM00175702-2

BIB ID 265428

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

F391d

Fernandes, Ticiane Denise Barboza

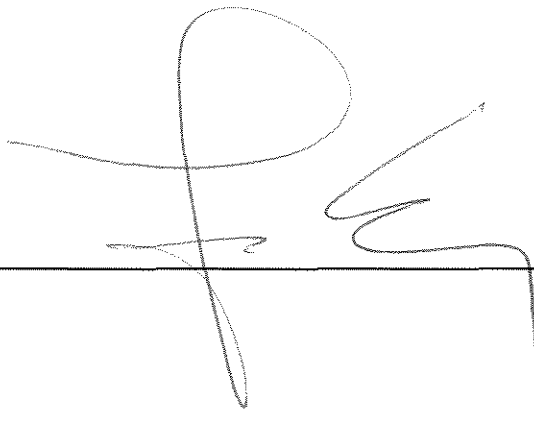
Desenvolvimento e caracterização de filme polimérico
ativo para embalagem de frutas e hortaliças / Ticiane
Denise Barboza Fernandes. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Leila Peres.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Embalagens. 2. Filmes plásticos. 3. Zeólitos. 4.
Polietileno. 5. Plantas - Efeito do etileno. 6. Frutas. 7.
Hortaliças. I. Peres, Leila. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Enga. Ticiane Denise Barboza Fernandes e aprovada pela Comissão Julgadora em 24 de Agosto de 2001.

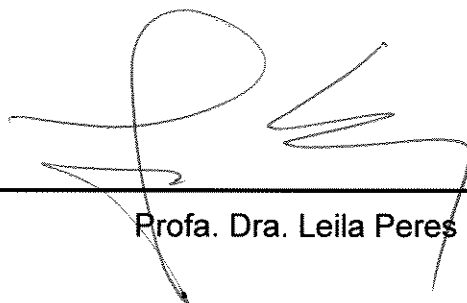


Profa. Dra. Leila Peres
Orientadora

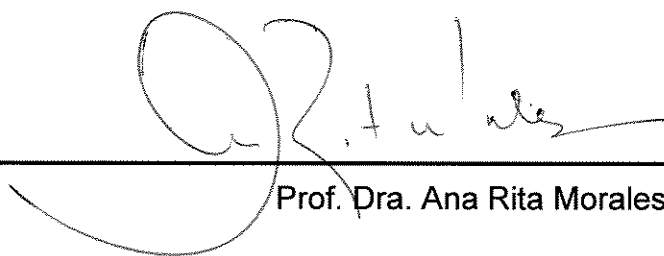
200249767

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Dissertação de Mestrado defendida por Ticiane Denise Barboza Fernandes e aprovada dia 24 de Agosto de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Leila Peres



Prof. Dra. Ana Rita Morales



Dra. Leda Coltro

...à Deus por ser minha luz e estar sempre presente;
...às pessoas que mais amo,
que compartilharam todos os momentos,
compreenderam ausências e
foram minha força maior para a finalização deste trabalho,
minha mãe Maria Aparecida,
meus irmãos Taís, Vinícius e Frederico.

“ Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto.”

(Albert Einstein)

" Rir com frequência e amar muito;
conquistar o respeito de pessoas inteligentes
e a afeição das crianças;
obter a aprovação de críticos honestos
e suportar a traição de falsos amigos;
apreciar a beleza
e descobrir o que os outros têm de bom;
entregar-se de corpo e alma;
lutar por um mundo um pouco melhor,
quer seja por meio de uma criança sadia,
um pequeno jardim,
ou uma condição social mais justa;
Ter brincado e gargalhado com entusiasmo
e cantado com fervor;
Saber que ao menos alguém suspira mais aliviado
porque você está vivo -
isto é ter vencido."

(Ralph Waldo Emerson)

Agradecimentos

À Profa. Dra. Leila Peres pela orientação deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

À Empresa Cromex Brancolor Ltda pela disponibilização dos equipamentos para a fabricação dos filmes, em especial à Dra Ana Rita Morales, pela confiança, amizade e valiosa ajuda em todo desenvolvimento deste trabalho.

Ao CETEA – ITAL, pela disponibilização dos equipamentos necessários para a caracterização dos filmes desenvolvidos. Às pesquisadoras Rosa, Léa e em especial à pesquisadora Enga. Claire, pela amizade, pelas valiosas informações e pela dedicação na orientação dos testes de caracterização e discussão dos resultados deste trabalho.

Aos professores e funcionários do DTP – FEQ, que foram sempre prestativos em todos os momentos. Aos amigos Maria Tereza, Disney e Rosa.

A todos os amigos do DTP e da FEQ que compartilharam comigo bons momentos e que direta ou indiretamente colaboraram com este trabalho.

Aos professores e amigos de outros departamentos e faculdades da UNICAMP, que colaboraram com valiosas informações para a realização deste trabalho, em especial aos professores Carlos (FEA) e Heloíse (IQ).

As queridas amigas Noeli e Ruth, pela grande amizade, pelos conhecimentos trocados e por todos os momentos que passamos juntas.

Aos grandes amigos de Maringá, os quais venho compartilhando bons momentos desde a época de Maringá, e aos novos amigos de Campinas pôr se fazerem sempre presentes.

Em especial aos queridos amigos: Jean, Juliana, Paula, Mariana, Fátima e minha irmãzinha de coração Tatiana, pela valiosa amizade e pôr estarem sempre ao meu lado em todos os momentos.

Aos novos amigos: Marcelo, Tânelli, Ricardo, Robertinho, Erivan, Peter, Neuda, Juara e Carlinhos pela amizade e cumplicidade na etapa final deste trabalho.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que direta ou indiretamente colaboraram com este trabalho.

" Amigos são anjos que nos deixam em pé quando nossas asas têm problemas em se lembrar de como voarem."

Sumário

Sumário.....	ix
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiii
Lista de Figuras.....	xiv
Lista de Tabelas.....	xvii
Nomenclaturas e Abreviações.....	xviii
1 Introdução e Objetivos.....	01
1.1 Introdução.....	01
1.2 Objetivos.....	03
2 Revisão Bibliográfica.....	04
2.1 A Indústria e a Tecnologia de Embalagem	04
2.1.1 Embalagens Ativas.....	11
2.2 Propriedades de Barreira.....	14
2.2.1 Teoria da Permeabilidade.....	15
2.2.2 Fatores que Afetam a Permeabilidade em Polímeros.....	19
2.2.3 Barreira ao Vapor D'água.....	21
2.2.4 Barreira a Gases.....	22
2.3 Adsorção.....	24
2.3.1 Tipos de Adsorventes.....	27
2.3.1.1 Zeólito.....	28
A– Tipos de Zeólitos.....	31

2.4 Polietileno de Baixa Densidade (PEBD).....	34
2.4.1 <i>Propriedades</i>	36
2.4.2 <i>Aplicações</i>	37
3 Materiais e Métodos.....	38
3.1 Materiais.....	38
3.1.1 <i>Polietileno de Baixa Densidade – PEBD</i>	38
3.1.2 <i>Polipropileno – PP</i>	38
3.1.3 <i>Zeólitos</i>	39
3.2 Métodos.....	40
3.2.1 <i>Caracterização do Zeólito</i>	40
A- <i>Distribuição de Diâmetro de Partículas</i>	40
3.2.2 <i>Confecção de Masterbatches</i>	41
3.2.3 <i>Fabricação dos Filmes</i>	44
3.2.4 <i>Caracterização dos Filmes</i>	46
A- <i>Morfologia</i>	46
B- <i>Gramatura</i>	47
C- <i>Resistência à Tração</i>	48
D- <i>Transmissão de Luz</i>	49
E- <i>Permeabilidade ao Vapor D'água</i>	50
F- <i>Permeabilidade ao Oxigênio</i>	51
G- <i>Permeabilidade ao Gás Carbônico</i>	52
H- <i>Adsorção de Etileno</i>	53
4 Resultados e Discussões.....	56
4.1 <i>Caracterização do Zeólito T</i>	56

4.1.1	<i>Distribuição do Diâmetro da Partícula.....</i>	56
4.2	Caracterização dos Filmes.....	57
4.2.1	Morfologia.....	58
4.2.2	Gramatura.....	62
4.2.3	Transmissão de Luz.....	65
4.2.4	Resistência à Tração.....	68
4.2.5	Taxa de Permeabilidade ao Vapor D'água	72
4.2.6	Taxa de Permeabilidade ao Oxigênio.....	74
4.2.7	Taxa de Permeabilidade ao Gás Carbônico.....	76
4.2.8	Adsorção de Etileno.....	78
5	Conclusões e Sugestões.....	81
5.1	Conclusões.....	81
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	83
6	Referências Bibliográficas.....	85

RESUMO

Estima-se que cerca de 30 a 40% da produção brasileira de frutas e hortaliças são perdidos no transporte, estocagem e comercialização, pela não utilização de embalagens adequadas. As frutas e hortaliças continuam respirando após a sua colheita e produzem o gás etileno, agente de maturação, que em contato com estes produtos, acelera a sua maturação ou mesmo, se em excesso, pode causar injúrias. Portanto, o controle da atmosfera ao redor das frutas e hortaliças, em termos de composição gasosa (oxigênio, gás carbônico, vapor d'água e etileno), é fator importante na conservação das mesmas, podendo ser realizado adequadamente por uma embalagem bem projetada. Embalagem composta por um filme polimérico ativo, é um exemplo da nova tecnologia para minimizar a senescência e aumentar a vida de prateleira de frutas e hortaliças, controlando principalmente a concentração do gás etileno, ao redor do produto, dentro da embalagem. Neste trabalho, foram fabricados filmes ativos, consistindo de uma matriz polimérica de polietileno de baixa densidade - PEBD (filmes com 40 e 60µm de espessura nominal), com incorporação de 3, 5, 8 e 12%(m/m) de concentração, de dois tipos de zeólito (T e W), que foram caracterizados quanto à capacidade de adsorção de etileno, propriedades de barreira a gases (O_2 e CO_2) e ao vapor d'água, resistência à tração e transparência. Os filmes de 40µm com incorporação de 5% de zeólito, foram os que apresentaram as melhores taxas de permeação aos gases O_2 e CO_2 e boa taxa de permeação ao vapor d'água, sempre maiores que as do filme de PEBD puro, tornando o filme ativo desenvolvido neste trabalho, em especial pela sua capacidade de adsorção de etileno, num filme provavelmente mais adequado à embalagem de frutas e hortaliças, demonstrando o seu potencial para uso no transporte, estocagem e comercialização de frutas e hortaliças.

Palavras-chaves : Filme ativo, embalagem ativa, zeólito, PEBD, polietileno de baixa densidade, frutas e hortaliças, etileno.

ABSTRACT

Around 30 to 40% of the Brazilian production of fruits and vegetables are lost during transportation, storage and trade, due to the utilization of inadequate packages. Fruits and vegetables continue to respire after their harvest, and evolve ethylene gas, which acts as a ripeness agent, decreasing the produce freshness, and even, if in excess, causing injuries. So, the control of the gaseous atmosphere (oxygen, carbon dioxide and ethylene) and humidity around the fruits and vegetables inside the package is an important factor to maintain their freshness and could be achieved by an well designed package. The use of polymeric active films is an example of a new technology employed for minimizing the senescence and enhances produce shelf-life, specially due to its ethylene adsorption activity. In this work, active plastic films were prepared, comprising a polymeric matrix of low density polyethylene – LDPE, with nominal thickness of 40 and 60 μm , and 3, 5, 8 and 12% by weight of two kinds of zeolite (T and W). The ethylene adsorption capacity, the barrier properties to O_2 and CO_2 gases and water vapor of the prepared films were characterized, as well as, their tensile resistance and transparency. The 40 μm films with 5% by weight of zeolite, have presented greater permeation rates to O_2 and CO_2 gases and to water vapor, in comparison to that obtained by pure LDPE film. These results, in addition to its ethylene adsorption activity, show that the active film developed in this work, has potential to be used in transportation, storage and trade of fruits and vegetables.

Key words : active package, active plastic film, zeolite, LDPE, low density polyethylene, fruits and vegetables, ethylene

Lista de Figuras

Figura 2.1: Limites de tolerância de hortaliças ao CO ₂ e O ₂	8
Figura 2.2: Limites de tolerância de frutas ao CO ₂ e O ₂	9
Figura 2.3: Esquema de permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.....	15
Figura 2.4: Forças de superfície envolvidas com o fenômeno de adsorção.....	25
Figura 2.5: Ilustração do efeito de peneiramento molecular. A molécula de cadeia normal passa através da abertura (poro) do zeólito; a molécula ramificada não passa.....	29
Figura 2.6: Estrutura do zeólito A.....	32
Figura 2.7: Estrutura dos zeólitos X e Y.....	34
Figura 3.1: Equipamento Drais.....	42
Figura 3.2: Prensa Metálica.....	42
Figura 3.3: (a) Confeccção dos <i>masterbatches</i> no laboratório, (b) <i>Masterbatches</i>	43
Figura 3.4: (a) Extrusora balão Piloto (vista 1), (b) Extrusora balão Piloto (vista 2).....	45
Figura 3.5: Esquema da célula de adsorção modificada a partir de uma célula de difusão.....	55
Figura 4.1: Distribuição de diâmetro da partícula do zeólito T.....	57
Figura 4.2: Micrografias dos filmes com espessura nominal igual a 40µm e com zeólito T incorporado nas seguintes concentrações: (a) 3%, (b) 5%, (c) 8% e (d) 12%.....	58
Figura 4.3: Micrografias dos filmes com espessura nominal igual a 40µm e com zeólito W incorporado nas seguintes concentrações: (i) 3%, (j) 5%, (k) 8% e (l) 12%.....	59
Figura 4.4: Micrografias dos filmes com espessura nominal igual a 60µm e com zeólito T incorporado nas seguintes concentrações: (e) 3%, (f) 5%, (g) 8% e (h) 12%.....	60

Figura 4.5: Micrografias dos filmes com espessura nominal igual a 60µm e com zeólito W incorporado nas seguintes concentrações: (m) 3%, (n) 5%, (o) 8% e (p) 12%.....	61
Figura 4.6: % Transmissão de luz de filmes com incorporação de zeólito T com espessura 1 igual a 60µm.....	65
Figura 4.7: % Transmissão de luz de filmes com incorporação de zeólito T com espessura 2 igual a 60µm.....	66
Figura 4.8: % Transmissão de luz de filmes com incorporação de zeólito W com espessura 1 igual a 40µm.....	66
Figura 4.9: % Transmissão de luz de filmes com incorporação de zeólito W com espessura 2 igual a 60µm.....	67
Figura 4.10: Resistência máxima à tração, no sentido de fabricação, de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 40µm.....	69
Figura 4.11: Resistência máxima à tração, no sentido de fabricação, de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 60µm.....	70
Figura 4.12: Resistência máxima à tração, no sentido transversal ao de Fabricação, de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 40µm.....	71
Figura 4.13: Resistência máxima à tração, no sentido transversal ao de Fabricação, de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 60µm.....	71
Figura 4.14: Taxas de permeabilidade ao vapor d'água de filmes com incorporação de zeólito T e W com espessura 1 igual a 40µm.....	72
Figura 4.15: Taxas de permeabilidade ao vapor d'água de filmes com incorporação de zeólito Te W com espessura 2 igual a 60µm.....	73
Figura 4.16: Taxas de permeabilidade ao oxigênio de filmes com incorporação de zeólito T e W com espessura 1 igual a 40µm.....	75
Figura 4.17: Taxas de permeabilidade ao oxigênio de filmes com incorporação de zeólito T e W com espessura 2 igual a 60µm.....	76

Figura 4.18: Taxas de permeabilidade ao gás carbônico de filmes com incorporação de zeólito T e W com espessura 1 igual a 40μm.....	77
Figura 4.19: Taxas de permeabilidade ao gás carbônico de filmes com incorporação de zeólito T e W com espessura 2 igual a 60μm.....	77
Figura 4.20: Concentração de etileno no interior da célula de adsorção, em contato com filmes com 5% de zeólito T e W, com 40μm de espessura nominal.....	79

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Mercado de vários tipos de embalagem consumidas no Brasil em 1996, MADI (1998).....	5
Tabela 2.2: Taxas respiratórias de frutas a diferentes temperaturas (calor gerado por tonelada em 24 horas).....	7
Tabela 2.3: Relação das taxas de permeabilidade entre gás carbônico/oxigênio de filmes empregados para embalagem de frutas e hortaliças, CETEA (1988).....	10
Tabela 2.4: Concentrações de etileno interno medidas em várias frutas, BURG <i>et al.</i> (1962).....	12
Tabela 2.5: Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) de filmes simples (25µm de espessura), na condição de 38°C/90%UR, GARCIA <i>et al.</i> (1989).....	22
Tabela 2.6: Dados comparativos das taxas de permeabilidade a oxigênio e gás carbônico (TPO ₂ e TPCO ₂) de filmes com 25µm de espessura, 25°C e 0%UR, GARCIA <i>et al.</i> (1989).....	23
Tabela 2.7: Características de adsorção física e adsorção química, CAVALCANTE (1998).....	26
Tabela 4.1: Gramaturas totais dos filmes com 40µm de espessura.....	63
Tabela 4.2: Gramaturas totais dos filmes com 60µm de espessura.....	64

Nomenclaturas e Abreviações

A= área permeada

ASTM= *American Society for Testing and Materials*

C= concentração do permeante na superfície do polímero

c= concentração do zeólito incorporado no filme

D= coeficiente de difusão

EVOH= copolímeros de etileno e álcool vinílico

EVA= copolímeros de etileno e acetato de vinila

ΔG = variação de energia livre superficial

ΔH = variação de entalpia molar

IUPAC= *International Union of Pure and Applied Chemistry*

L= espessura do filme

MEV= microscopia eletrônica de varredura

P= coeficiente de permeabilidade

p= pressão parcial do permeante

PAN= poliacrilonitrila

PC= policarbonato

PEAD= polietileno de alta densidade

PEBD= polietileno de baixa densidade

PEMD= polietileno de média densidade

PET= polietileno tereftalato

PP= polipropileno

BOPP= polipropileno biorientado

PPI= polipropileno isotático

PS= poliestireno

PVC= policloreto de vinila

PVDC= copolímeros de cloreto de vinilideno e cloreto de vinila

PVDC-AB= copolímeros de cloreto de vinilideno e cloreto de vinila, alta barreira

S= coeficiente de solubilidade

ΔS = variação de entropia

T= zeólito comercial

TP= taxa de permeabilidade

TPCO₂= taxa de permeabilidade ao gás carbônico

TPN₂= taxa de permeabilidade ao nitrogênio

TPO₂= taxa de permeabilidade ao oxigênio

TPVA= taxa de permeabilidade ao vapor de água

UR= umidade relativa

W= zeólito comercial

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Atualmente tem-se verificado uma demanda crescente no mercado internacional e brasileiro na área de embalagem.

Historicamente, o Brasil sempre apresentou um atraso tecnológico em relação aos países industrializados com relação aos materiais e tipos de embalagens.

Com o processo de globalização, fusões e aquisições e com a estabilidade econômica, este atraso tecnológico tende a diminuir ou ser eliminado, proporcionando ao Brasil utilizar novos materiais e embalagens, praticamente ao mesmo tempo em que os mesmos são lançados na Europa, EUA e Japão. Novos incentivos estão sendo oferecidos na pesquisa destes novos produtos, MADI (1998).

Nos últimos anos materiais plásticos têm substituído amplamente outros materiais de embalagem, como metais e vidro, principalmente para acondicionar alimentos e bebidas.

As vantagens dos plásticos são numerosas: baixo custo, peso reduzido, flexibilidade e além disso, tem a preferência geral do consumidor, que tem aumentado, devido a praticidade destes.

Com uma embalagem adequada que possa eliminar as perdas dos alimentos, o preço final cai, tornando os produtos brasileiros mais consumidos internamente e mais competitivos no exterior. Os produtores sabendo da perda quando transportam suas mercadorias, embutem essa perda no preço final do

produto. Outra perda que se deve considerar é a do consumidor final que perde muito do que compra.

Segundo estimativas, cerca de 30 a 40% da produção brasileira de frutas e hortaliças é perdida simplesmente porque a embalagem não protege satisfatoriamente o produto, REVISTA EMBANEWS (1993).

Esses fatores mostram que existe um crescente mercado para embalagens para frutas e hortaliças com o intuito de oferecer maior proteção e acondicionamento, assim como aumentar a vida de prateleira destes produtos.

O filme proposto e desenvolvido neste trabalho, constitui-se de uma resina de polietileno de baixa densidade incorporada com um mineral poroso, zeólito, que possa resultar em filme com taxas de permeabilidade ao vapor d'água e aos gases oxigênio e gás carbônico convenientes para manter controlada a respiração dos vegetais embalados e, principalmente, com a função do zeólito de adsorver o etileno, agente de maturação dos vegetais, cujo acúmulo ao redor destes, ocasiona rápido amadurecimento e apodrecimento.

1.2 OBJETIVOS

- Desenvolver e fabricar filmes de PEBD com incorporação de mineral (zeólito), para uso em embalagens ativas de frutas e hortaliças, variando o tipo e a concentração de zeólito e a espessura do filme;
- Verificar a capacidade de adsorção de etileno dos filmes produzidos;
- Caracterizar as propriedades de barreira dos filmes produzidos, aos gases O_2 e CO_2 e ao vapor d'água, e compará-las às do filme de PEBD puro;
- Caracterizar as propriedades mecânicas e de transparência dos filmes com incorporação de zeólito, e compará-las às do filme de PEBD puro.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A INDÚSTRIA E A TECNOLOGIA DE EMBALAGEM

Nos últimos anos, a indústria de embalagem vem apresentando um crescimento e evolução contínua relacionados aos materiais e sistemas para embalagens, nas mais variadas áreas.

Atualmente, a importância da embalagem para a indústria de produtos de consumo é vital, chegando ao ponto em que consultores especializados admitem uma fusão de conceitos onde a embalagem é parte essencial da aceitação do produto, MADI (1998).

Uma das funções importantes da embalagem é proteger a qualidade do produto, durante a estocagem e comercialização. Em outras palavras, uma boa embalagem visa prolongar a vida útil do produto (vida de prateleira), propiciando melhores condições para sua distribuição e garantindo a satisfação do cliente, SARANTÓPOULOS et al. (1996). Dentre os materiais utilizados para embalagens, os plásticos vêm se destacando, como pode ser observado na tabela 2.1, que apresenta dados referentes ao mercado brasileiro de embalagens no ano de 1996. Estes dados mostram ser notória a importância do estudo dos plásticos destinados às embalagens.

Conforme MADI (1998), em 1996, aproximadamente 30% da produção mundial de plásticos foram utilizados em embalagens. Trata-se portanto de um mercado atrativo e muito importante para a indústria de plásticos, inclusive no Brasil.

Dado o interesse e importância dos plásticos, para a área de embalagens, pelo baixo custo de produção e propriedades promissoras, várias pesquisas têm sido realizadas no desenvolvimento de materiais poliméricos com propriedades adequadas de permeabilidade a gases, vapores, aromas e barreira à luz, CETEA (1988), GARCIA et al. (1989), EXAMA et al. (1993), SARANTÓPOULOS et al. (1996), OLIVEIRA et al. (1996). Desta forma, a imagem das embalagens plásticas como sendo caras, só justificadas para produtos de alto custo, tem sido modificada.

Tabela 2.1: Mercado de vários tipos de embalagem consumidas no Brasil em 1996, MADI(1998).

EMBALAGEM	BRASIL
Caixa de papelão / Fibra	14,9%
Cartuchos	8,5%
Flexíveis	16,9%
Metais	16,5%
Papel	7,2%
Plásticos	30,5%
Vidro	5,5%
Total	100%

Fonte: OECD, DATAMARK.

Outro fator que está colaborando para o avanço dos plásticos de embalagem, são os consumidores que estão cada vez mais conscientes e exigentes com relação à qualidade dos produtos.

A especificação de sistemas de embalagem para produtos que respiram, como frutas e hortaliças, é muito complexa pois, diferentemente dos outros alimentos, estes produtos continuam respirando após a colheita e durante a comercialização, sendo necessário que suas embalagens permitam a entrada de oxigênio e saída de gás carbônico de forma adequada, para prevenir ou mesmo

eliminar condições de respiração anaeróbia e conseqüente deterioração do produto.

Não é tarefa fácil preservar o frescor de frutas e hortaliças comercializadas como produtos minimamente processados (lavados, cortados e higienizados), de maneira efetiva e reprodutiva, devido à diversidade de tipos de matéria prima, formas, características iniciais de qualidade, características fisiológicas e variações no ambiente de distribuição e comercialização, SARANTÓPOULOS (1997).

O pré-processamento, higienização e corte, torna as frutas e hortaliças mais perecíveis do que antes, o que torna a embalagem um requisito essencial para a manutenção da qualidade destes produtos, na sua comercialização.

A tecnologia envolvida no desenvolvimento de uma embalagem adequada, visa retardar a respiração, o amadurecimento, a senescência, a perda de clorofila, a perda da umidade, o escurecimento enzimático e, conseqüentemente, todas as alterações de qualidade advindas destes processos, SARANTÓPOULOS (1997).

Uma embalagem bem projetada para frutas e hortaliças, além de manter boas condições sanitárias que são imprescindíveis, deverá ser capaz de compensar qualquer alteração da taxa de respiração, provocada por mudança na temperatura, alterando a sua permeabilidade ao vapor d'água, ao oxigênio e ao gás carbônico, através da passagem seletiva dos gases pela embalagem, MCLLWAINE (1992), ISHITANI (1993), CROTHERS (1994).

Na tabela 2.2, são apresentadas as taxas respiratórias de algumas frutas em diferentes temperaturas. Como podemos observar, as taxas respiratórias variam conforme a fruta e conforme a temperatura em que estas frutas estão armazenadas. Em temperaturas baixas, a taxa respiratória tende a ser menor, proporcionando uma maturação e deterioração mais lenta, conservando o frescor da fruta por mais tempo, GEPEA.

A velocidade de respiração das frutas também é afetada pelas concentrações de oxigênio e gás carbônico presentes, sendo reduzida na presença de baixos teores de oxigênio e sob certas concentrações de gás carbônico.

Concentrações muito baixas de oxigênio ou muito altas de gás carbônico ou uma relação gás carbônico/oxigênio muito alta, podem levar à respiração anaeróbia e a desordens fisiológicas e/ou envelhecimento rápido.

Tabela 2.2: Taxas respiratórias de frutas a diferentes temperaturas (calor gerado por tonelada em 24 horas).

TAXAS RESPIRATÓRIAS (Btu/ton/dia)					
FRUTA	0°C	4,4 - 5°C	15 – 15,5°C	20 – 21,1°C	25 – 26,7°C
Ameixa	400-700	900-2000	2600-2800	3700-5700	6200-15600
Caqui	---	1300	2600-3100	4400-5300	6400-8800
Damasco	1150-1260	1800-8300	8300-15100	13200-27500	---
Figo	---	2400-2900	10800-13900	12500-20900	18700-23300
Framboesa	3900-5500	6800-8500	18100-22300	---	---
Laranja	400-1100	800-1600	2800-5200	4900-7500	5400-8900
Morango	2700-3900	3600-7300	15600-20300	22500-43100	37200-46400
Pêssego	900-1400	1400-2000	7300-9300	13000-22500	17900-26800

Fonte: GEPEA – Relatório.

Os limites de tolerância de hortaliças e frutas para concentrações elevadas de gás carbônico e reduzidas de oxigênio são apresentadas nas das figuras 2.1 e 2.2.

Cada fruto e hortaliça tem uma tolerância diferente ao oxigênio e ao gás carbônico. O controle da atmosfera ao redor do produto, em termos de composição gasosa e de vapor vapor d'água, que determina a sua conservação, fica a cargo da embalagem. Ela deverá apresentar propriedades de barreira compatíveis com a atmosfera de equilíbrio que se deseja manter, para aumentar a durabilidade do produto. Como as embalagens plásticas não são totalmente impermeáveis aos gases, a composição da atmosfera que envolve os produtos alimentícios, se modifica com o passar do tempo; assim vários sistemas de acondicionamento em

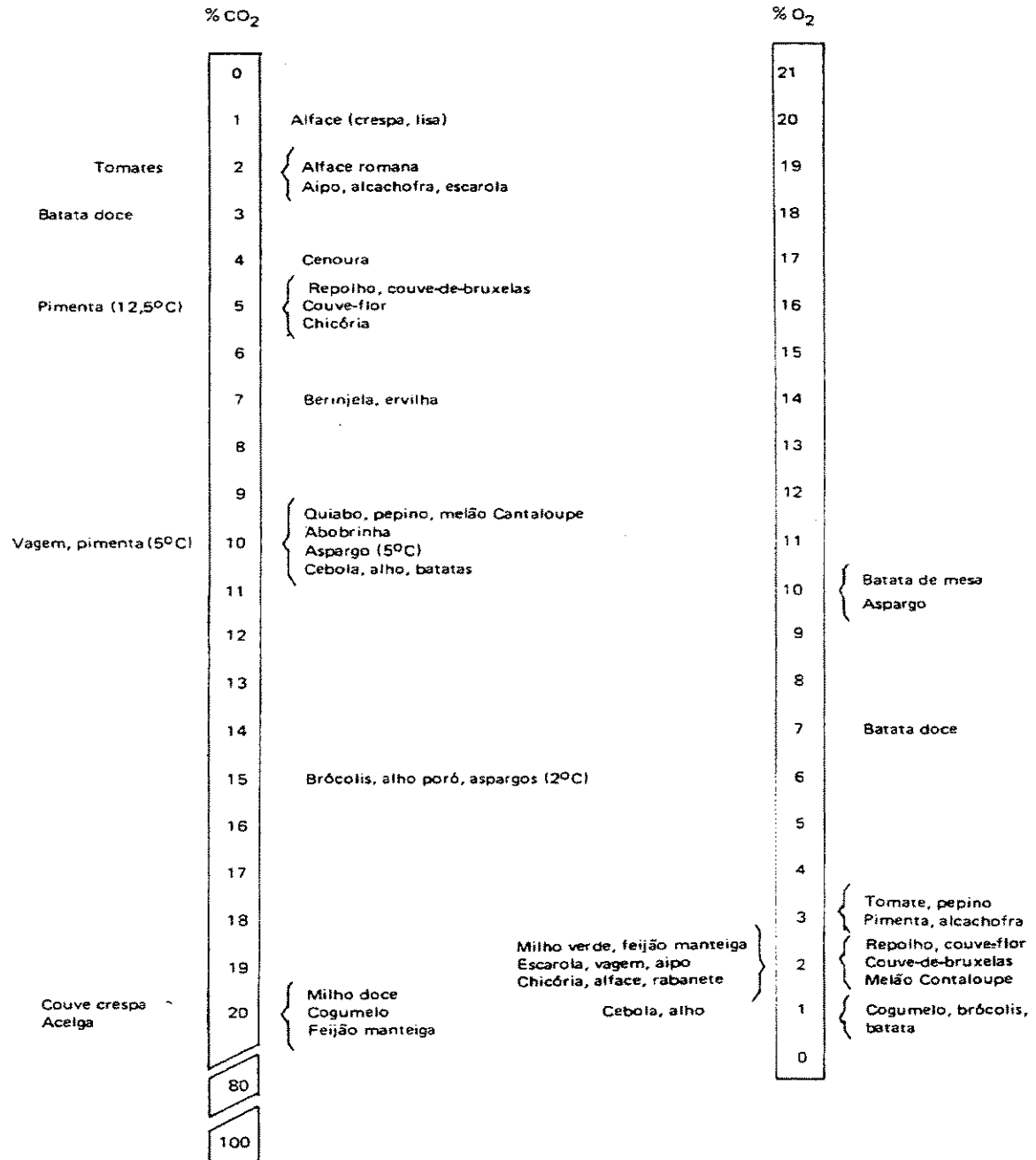


Figura 2.1: Limites de tolerância de hortaliças ao CO_2 e O_2 , CETEA (1988).

embalagens plásticas têm sido propostos para preservação de vegetais minimamente processados, SARANTÓPOULOS (1995).

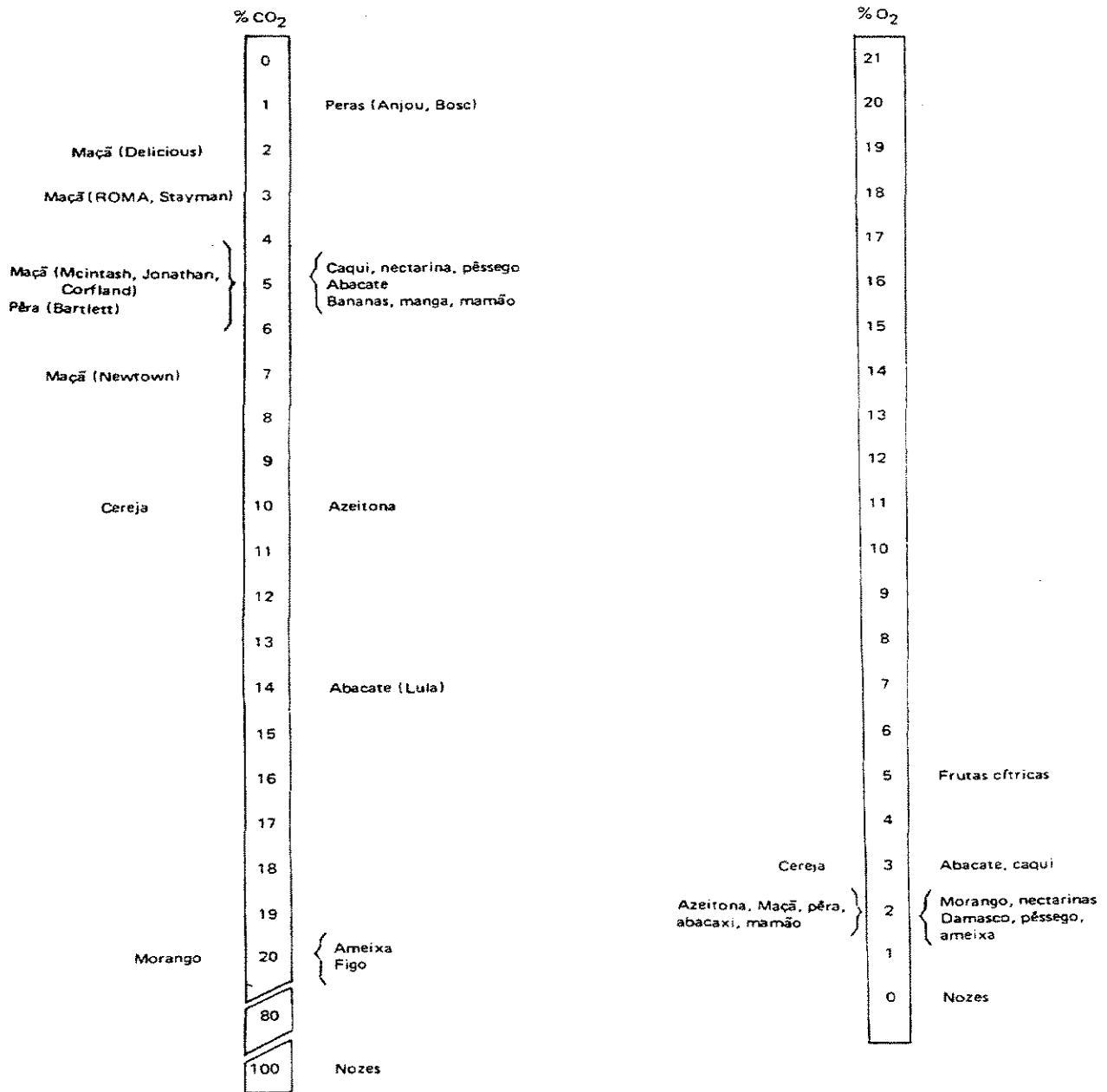


Figura 2.2: Limites de tolerância de frutas ao CO₂ e O₂, CETEA (1988).

A escolha de filmes de embalagem para o acondicionamento de frutas e hortaliças depende da relação entre as permeabilidades ao CO₂ e ao O₂ do filme, a qual normalmente situa-se entre 3 e 5.

Tabela 2.3: Relação das taxas de permeabilidade entre gás carbônico/oxigênio de filmes empregados para embalagem de frutas e hortaliças, CETEA (1988).

FILME	PERMEABILIDADE	PERMEABILIDADE	RELAÇÃO
	CO ₂	O ₂	CO ₂ /O ₂
PEBD	303-3030	153-512	2,0-5,9
PVC	168-320	24-88	3,6-6,9
PP	303-830	51-251	3,3-5,9
PS	393-1023	102-303	3,4-3,8
PET	7-15	2-5	3,0-3,5

*Unidade de permeabilidade utilizada: cm³.µm./m² /dia/atm.

Dentre os filmes poliméricos utilizados para embalagens de frutas e hortaliças, apresentados na tabela 2.3, o de PEBD (polietileno de baixa densidade) é um dos mais utilizados, pois apresenta o menor custo.

Uma alternativa para se acondicionar frutas e hortaliças é o acondicionamento a vácuo parcial ou total. A evacuação leva à diminuição do volume de ar no espaço livre da embalagem que passivamente é transformado em uma atmosfera modificada com teores de oxigênio e gás carbônico favoráveis à manutenção da qualidade do vegetal. Essa modificação da atmosfera é controlada pela taxa de respiração do produto e pela taxa de permeabilidade da embalagem, na temperatura de estocagem.

Outra alternativa é a modificação ativa da atmosfera, pela injeção direta de uma mistura gasosa otimizada, no sistema. Neste caso, a barreira aos gases da embalagem também deve estar compatibilizada com a respiração do produto.

Algumas pesquisas baseiam-se na perfuração do material de embalagem. A área perfurada e a permeabilidade do polímero são responsáveis por ajustar a atmosfera ao redor do produto e garantir sua preservação, SARANTÓPOULOS (1995).

A modificação da atmosfera no interior da embalagem de vegetais pré-processados, pode ser feita mesmo sem a aplicação de vácuo ou injeção de gases. Isto tem sido obtido pelos chamados filmes ativos. A permeabilidade deste tipo de filme deve contrabalancear a respiração do produto (consumo de O_2 e liberação de CO_2), a fim de criar, dentro da embalagem, uma atmosfera de equilíbrio apropriada em termos de oxigênio e gás carbônico, ROONEY (1995).

2.1.1 EMBALAGENS ATIVAS

As embalagens ativas incluem uma categoria de filmes poliméricos que foram concebidos para controlar as trocas gasosas e de vapor d'água entre o interior e o exterior da embalagem. Dentre esses filmes, muitos desenvolvimentos e aplicações baseiam-se nas características de alta permeabilidade a gases e boa barreira ao vapor d'água das poliolefinas.

Em fase de desenvolvimento, estes novos filmes envolvem compostos poliolefínicos e poliamidas, carregados com minerais e outros aditivos, SINO (1997), CANNING & FILLING (1999), VERMEIREN *et al.* (1999), BRODY (2001).

No acondicionamento de hortaliças e, principalmente de frutas, são aplicadas embalagens ativas com adsorvedores de etileno incorporados à massa polimérica ou utilizados na forma de "sachets". O etileno é um produto indesejável do próprio metabolismo das hortaliças e frutas, pois acelera a sua maturação, SARANTÓPOULOS (1996).

Provavelmente o bom desempenho desses filmes, quando aplicados no acondicionamento de vegetais com alta taxa de respiração, deve-se não somente à capacidade de adsorção de etileno, como também a outras características desejáveis em uma embalagem para vegetais frescos tais como: taxas de permeabilidade ao oxigênio, ao gás carbônico e ao etileno superiores aos filmes convencionais.

O gás etileno é um produto natural do metabolismo dos vegetais e atua como hormônio de crescimento, estimulando a maturação, a senescência e a perda da coloração verde em frutas não maduras e vegetais folhosos. O etileno também é responsável, por exemplo, pela formação de compostos amargos em cenoura, brotamento em batatas, amadurecimento e rápido apodrecimento em frutas e perda da qualidade de flores. Na tabela 2.4 temos algumas concentrações de etileno interno, em algumas frutas.

Tabela 2.4: Concentrações de etileno interno medidas em várias frutas,
BURG *et al.* (1962).

FRUTAS	ETILENO ($\mu\text{L/L}$)
Abacate	28,9 – 74,2
Abacaxi	0,16 – 0,40
Ameixa	0,14 – 0,23
Banana	0,15 – 2,1
Laranja	0,13 – 0,32
Limão	0,30 – 1,96
Maçã	25 – 2500
Manga	0,04 – 3,0
Maracujá	466 – 530
Nectarina	3,6 – 602
Pêra	80
Pêssego	0,9 – 20,7

A tabela 2.4 mostra a concentração de etileno encontrado em frutas que serão embaladas e mostra também que esta concentração varia dependendo do metabolismo de cada fruta.

Portanto, as embalagens ativas carregadas com adsorvedores de etileno, visam controlar o teor de etileno no espaço livre no interior da embalagem, para reduzir o metabolismo, aumentando assim, a vida de prateleira de vegetais.

As etapas para especificação da embalagem ativa são:

- Seleção do material para embalagem;
- Seleção do tipo e tamanho adequado do adsorvedor ou emissor;
- Testes em escala piloto simulando as condições de produção do filme, estocagem do produto e comercialização;
- Confirmação dos testes piloto em escala industrial.

As principais causas das falhas são:

- Barreira inadequada do material de embalagem;
- Falhas na região de fechamento que permitem trocas gasosas entre o interior e o exterior da embalagem;
- Especificação incorreta do tipo e tamanho do adsorvedor, ou em outros casos, posicionamento inadequado do "sachet" no interior da embalagem, SARANTÓPOULOS *et al.* (1996).

O uso do zeólito como adsorvedor de etileno em embalagens de frutas e hortaliças já é realidade no mercado internacional. SCOLARO *et al.* (1997) citam alguns destes filmes: o *Shupack V* da *Asahi*, o *Green Pack* da *Rengo* e o *BO film* da *Sun Silica*. Já está sendo comercializado no Brasil o *Everfresh Bag* pela FD Comercial Exportadora e Importadora Ltda. Um outro filme comercial no mercado internacional é apresentado na patente japonesa depositada pela *Daicel Chemical Industries Ltda*, com o título "*Film for Keeping Freshness of Vegetables and Fruits*", DAICEL (1989).

2.2 PROPRIEDADES DE BARREIRA

Propriedade de barreira é definida como a capacidade de uma embalagem de resistir à permeação de gases, vapores e gorduras e à passagem de luz, GARCIA et al. (1989).

A embalagem de um alimento tem inúmeras funções, sendo uma das mais importantes proteger o produto. Deve-se constituir numa barreira que impeça ou dificulte o contato entre o ambiente externo e o produto em seu interior.

As características de barreira de uma embalagem estão intimamente relacionadas à vida útil do produto que ela protege e as propriedades necessárias devem ser definidas para cada produto, considerando-se a composição, a forma de apresentação, o sistema de acondicionamento e o canal de distribuição do produto.

Por exemplo, para frutas e hortaliças, que dependem do oxigênio para manter o metabolismo de respiração aeróbia, que causam sua maturação, a embalagem deve ser projetada para manter uma atmosfera controlada de baixa concentração de oxigênio e alta concentração de gás carbônico, para reduzir a taxa de respiração e, assim, manter o frescor dos vegetais, aumentando-lhes a vida útil.

Uma propriedade de barreira muito importante é a permeabilidade que é definida como sendo um processo em que massa (gás, líquido ou sólido) é transferida de um lado de um material não poroso, como um plástico, para o outro lado, SALAME (1989).

O processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares, se dá por um mecanismo de sorção/difusão, acontecendo em três etapas descritas abaixo e esquematizadas na figura 2.3:

1- adsorção e solubilização do permeante na superfície do material;

2-difusão do permeante através do material, devido à ação de um gradiente de concentração;

3-dessorção e evaporação do permeante na outra face do material.

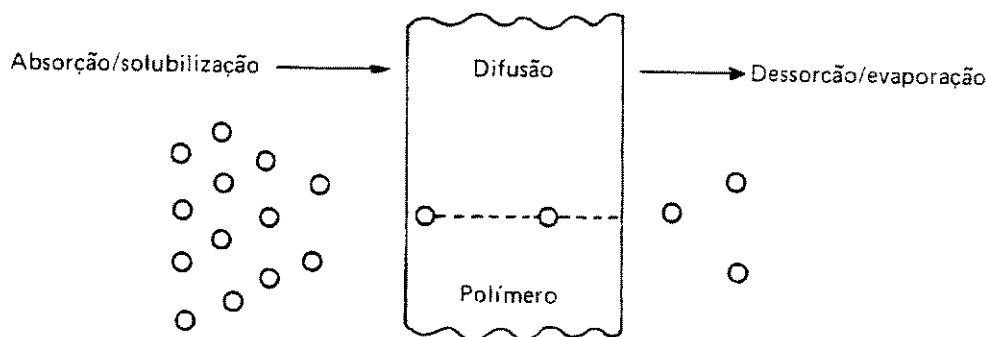


Figura 2.3: Esquema de permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos, GARCIA *et.al.* (1989).

2.2.1 TEORIA DA PERMEABILIDADE

Geralmente, quando uma face do material é exposta a um gás ou vapor a certa pressão parcial, a primeira e última etapas do processo de permeação (solubilização e evaporação) são mais rápidas que a difusão e a velocidade da difusão controla a permeação ou o fluxo do permeante através do material.

A difusão envolve o transporte do permeante através das regiões amorfas dos polímeros, onde as cadeias poliméricas acima da T_g (temperatura de transição vítrea), apresentam grande movimentação de segmentos, que criam espaços vazios, que conferem a estas regiões maior volume livre, GARCIA *et al.* (1989).

A primeira e terceira etapas do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, as forças de Van der Waals e outras forças secundárias entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá dissolver. Se a pressão parcial do permeante for diretamente proporcional à sua concentração na superfície do polímero, então a Lei de Henry é obedecida:

$$C = S \cdot p \quad (1)$$

onde:

C = concentração do permeante na superfície do polímero,

S = coeficiente de solubilidade,

p = pressão parcial do permeante.

O coeficiente de solubilidade é característica do polímero.

A segunda etapa do mecanismo de permeação, o processo de difusão, pode ser descrita pela Primeira e Segunda Leis de Fick:

$$1^{\text{a}} \text{ Lei de Fick:} \quad \frac{\partial q}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

onde:

A = área permeada,

D = coeficiente de difusão,

$\frac{\partial q}{\partial t}$ = taxa de escoamento do permeante,

$\frac{\partial C}{\partial x}$ = gradiente de concentração ao longo de uma fina camada infinitesimal.

$$2^{\text{a}} \text{ Lei de Fick: } \frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

A Primeira Lei de Fick descreve a difusão de um gás ou vapor através de um polímero no estado estacionário; a Segunda Lei, que é derivada da primeira, descreve o estado não estacionário, no qual o gradiente de concentração é função do tempo. A constante de proporcionalidade D é chamada de coeficiente de difusão e é característica do sistema polímero-permeante.

O valor do coeficiente de difusão pode ser considerado independente da concentração do permeante no polímero para gases como O_2 , N_2 e CO_2 , devido à baixa concentração desses gases e às fracas interações envolvidas. O mesmo nem sempre acontece com o vapor d'água e os vapores orgânicos, que podem interagir com o polímero, fazendo com que o coeficiente de difusão dependa da concentração do permeante no polímero.

Tomando um material polimérico de espessura L e assumindo que D seja independente da concentração, a equação (2) pode ser integrada ao longo da espessura e, expressando as concentrações em termos de pressão parcial (equação 1) tem-se:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \cdot S \cdot A \cdot \frac{(p_1 - p_2)}{L} \quad (4)$$

onde: p_1 = pressão parcial do permeante na adsorção,

p_2 = pressão parcial do permeante na dessorção.

Essa é a equação que descreve a permeação de gases e vapores em polímeros no estado estacionário a uma temperatura constante. O produto $D \cdot S$ é

conhecido como coeficiente de permeabilidade, P . Assim, se dois coeficientes forem conhecidos, o terceiro pode ser obtido por:

$$P = D \cdot S \quad (5)$$

As determinações do coeficiente de permeabilidade devem ser feitas, necessariamente, depois que se estabeleça o estado estacionário de transferência de gases ou vapores. Este estado é atingido quando iguais quantidades do permeante entram e saem do polímero.

Se as medidas forem feitas antes de se atingir esta condição, um valor numérico menor será obtido para o coeficiente de permeabilidade. Durante o estado não estacionário, maior quantidade de permeante se dissolve do que se evapora dele. A primeira etapa do processo de permeação, a solubilização, é dominante inicialmente, mas à medida que o gradiente de concentração aumenta, a segunda etapa (a difusão) torna-se preponderante.

A solubilidade se refere ao número de moléculas do permeante que se move através da matriz do polímero; a difusibilidade se relaciona à facilidade de movimentação dessas moléculas.

Se existe alguma dúvida quanto à homogeneidade do material polimérico, a referência ao fluxo do permeante por unidade de espessura pode ser omitida, dando-se preferência à taxa de permeabilidade (TP) ao gás ou vapor:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = (TP) \cdot A \cdot (p_1 - p_2) \quad (6)$$

onde:

$$TP = \frac{P}{L}$$

rearranjando-se a equação (6) tem-se:

$$TP = \frac{\partial q}{\partial t} \cdot \frac{1}{(A \cdot (p_1 - p_2))} \quad (7)$$

2.2.2 FATORES QUE AFETAM A PERMEABILIDADE EM POLÍMEROS

As principais variáveis do material de embalagem relacionadas à taxa de permeabilidade são a área e a espessura do material e algumas características da estrutura molecular do polímero. Como predito pela Lei de Fick ($\frac{\partial q}{\partial t} \cdot \frac{1}{A} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$), a taxa de permeabilidade é proporcional à área exposta à permeação.

No estado estacionário de difusão, a taxa de permeabilidade deve ser inversamente proporcional à espessura do material, ou seja, o coeficiente de permeabilidade deve ser independente da espessura.

Segundo GARCIA et al. (1989), as características moleculares do polímero também influenciam a permeabilidade. A difusão ocorre pela movimentação do permeante, devido à ação de um gradiente de pressão ou concentração, através de espaços vazios, ou seja, o volume livre.

Assim, a velocidade de difusão depende do número e do tamanho desses espaços vazios e da facilidade de sua formação. O número e o tamanho desses espaços vazios se relacionam ao volume livre no polímero, à massa específica e ao grau de compactação das cadeias do polímero que é proporcional à cristalinidade. A facilidade de formação desses espaços vazios depende da rigidez das cadeias e das forças de ligação intermoleculares do polímero.

Quanto à estrutura molecular, um polímero, para ter boas propriedades de barreira, deve possuir as seguintes propriedades:

1-certo grau de polaridade, como a dos grupos nitrilo, cloreto, fluoreto, acrílico e éster;

2-alta rigidez de cadeia;

3-inércia em relação ao permeante;

4-possibilidade de alto grau de compactação das cadeias poliméricas advindo da simetria molecular, regularidade da cadeia, grau de cristalização ou orientação;

5-algum grau de ligação ou atração entre cadeias (forças intermoleculares fortes);

6-alta temperatura de transição vítrea.

Quaisquer alterações de um polímero que aumentem a massa específica, a orientação das cadeias e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o volume livre e conseqüentemente o coeficiente de difusão.

Em geral, a massa específica de um polímero está associada aos espaços vazios na estrutura. Assim, quanto menor a massa específica, mais permeável será o material, devido ao maior volume disponível para a difusão do permeante.

Os aditivos incorporados aos polímeros para modificar suas propriedades, incluindo plastificantes, modificadores de impacto e outros aditivos monoméricos ou poliméricos, geralmente favorecem a permeação.

Assim como a composição e a estrutura molecular do polímero afetam a permeabilidade de um material, a estrutura molecular do permeante, incluindo tamanho, forma e polaridade, também é importante.

Para gases e vapores que não interagem com o polímero, o coeficiente de permeabilidade é independente da pressão do permeante. Entretanto, quando o permeante interage com o polímero, o coeficiente de permeabilidade depende da pressão e normalmente aumenta com o aumento da pressão. Isso é resultante do aumento do coeficiente de difusão, devido ao efeito plastificante do vapor

absorvido, que aumenta o volume livre, e do aumento do coeficiente de solubilidade.

Para os gases permeantes como O₂ e N₂, a energia de ativação para a permeação é sempre positiva, o que implica que a permeabilidade sempre aumenta com a temperatura e, para vapores condensáveis, a permeabilidade pode ser praticamente independente da temperatura, GARCIA *et al.* (1989).

As condições de umidade afetam a permeabilidade de polímeros hidrofílicos. A água absorvida pelo polímero age como plastificante, diminuindo a energia de ativação para a difusão, aumentando o volume livre, permitindo, assim, um aumento do coeficiente de difusão, o que favorece a permeação.

A adição de pigmentos e cargas em um polímero pode levar a um aumento da permeabilidade, se a quantidade exceder um limite crítico. A permeabilidade de um material pode aumentar ou diminuir, de acordo com a quantidade adicionada, com a forma e o tamanho das partículas do mineral incorporado, GARCIA *et al.* (1989).

2.2.3 BARREIRA AO VAPOR D'ÁGUA

A barreira ao vapor d'água é avaliada por meio da determinação da taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) da embalagem, sendo expressa em g água/(m².dia) ou unidades equivalentes. A TPVA é determinada para cada situação específica de temperatura e umidade relativa (UR), sendo muito comum no Brasil, a utilização de 38°C/90%UR (condição tropical).

Alguns dados comparativos de TPVA para diferentes filmes simples de vários polímeros são apresentados na tabela 2.5.

Tabela 2.5: Taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) de filmes simples (25µm de espessura), na condição de 38°C/90%UR, GARCIA *et al.* (1989).

FILME	TPVA(g água/(m ² .dia))
	38°C/90%UR
PVDC-AB	0,8-1,5
PVDC	3,4
PEAD	4,7
PEBD	15,5-23,0
PP	11,0
BOPP	4,6-6,2
PET	15-20

Dentre os fatores que influenciam a TPVA devem ser ressaltados a espessura do material, a temperatura, a umidade relativa e a aditivação da resina, entre outros.

A umidade relativa na qual a TPVA é determinada, representa o gradiente de concentração que irá promover a permeação do vapor d'água e, portanto, interfere no valor da TPVA. No caso de materiais hidrofílicos como, por exemplo, as poliamidas, o contato do polímero com a água modifica as propriedades de barreira da resina. A água atua como um plastificante para as poliamidas.

2.2.4 BARREIRA A GASES

Oxigênio, nitrogênio e gás carbônico são os gases de maior interesse na caracterização de materiais e embalagens plásticas, para o acondicionamento de alimentos.

A barreira a gases da embalagem é avaliada por meio da determinação da taxa de permeabilidade aos gases (cm^3 do gás/ m^2 .dia) ou em unidades equivalentes).

A taxa de permeabilidade a gás é determinada para uma temperatura específica, devendo-se considerar a umidade relativa do gás permeante.

Dados comparativos de taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) e taxa de permeabilidade ao gás carbônico (TPCO_2), para diferentes filmes simples, são apresentados na tabela 2.6.

Dados de permeabilidade para etileno não foram encontrados na literatura.

Tabela 2.6: Dados comparativos das taxas de permeabilidade ao oxigênio e gás carbônico (TPO_2 e TPCO_2) de filmes simples com $25\mu\text{m}$ de espessura, a 25°C e 0%UR, GARCIA *et al.* (1989).

MATERIAL	TPO_2	TPCO_2
	($\text{cm}^3/(\text{m}^2.\text{dia.atm})$)	($\text{cm}^3/(\text{m}^2.\text{dia.atm})$)
EVOH	0,15-0,30	2,0-4,0*
PAN	10,8	-
BOPP	1800-3120	8370
PP	2325-3720	7750-12400
PEAD	2868	8990
PEBD	5800-9650	25000-41000
PC	4650	16662
EVA	13020	93000
PVC rígido	108-124	310-775
PEMD	3875-8293	15500-38750

*($20^\circ\text{C}/65\%\text{UR}$).

Os dados da tabela 2.6 servem como referência, podendo variar com a aditivação, grau de cristalinidade, processo de conversão, grau de orientação, entre outras características do material.

Polímeros hidrofílicos como as poliamidas e o EVOH (copolímeros de etileno e álcool vinílico) têm sua barreira a gases dependente da umidade relativa. O vapor d'água interage com a estrutura do polímero, tornando-o mais permeável aos gases.

2.3 ADSORÇÃO

Adsorção é o fenômeno pelo qual as moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida, sem passar por uma reação química. De um modo geral, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície, criando um campo de força no ambiente ao redor, que atrai as moléculas de um fluido em contato com a superfície, por um tempo finito, CAVALCANTE (1998), figura 2.4.

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) – 1972, define adsorção como sendo: adsorção positiva ou simplesmente adsorção ao enriquecimento de um ou mais componentes de uma fase, numa camada interfacial e adsorção negativa ao empobrecimento de um ou mais componentes de uma fase, numa camada interfacial. No caso de uma interface gás-sólido, as moléculas do gás são atraídas para a zona interfacial, como consequência de existirem forças atrativas não compensadas na superfície.

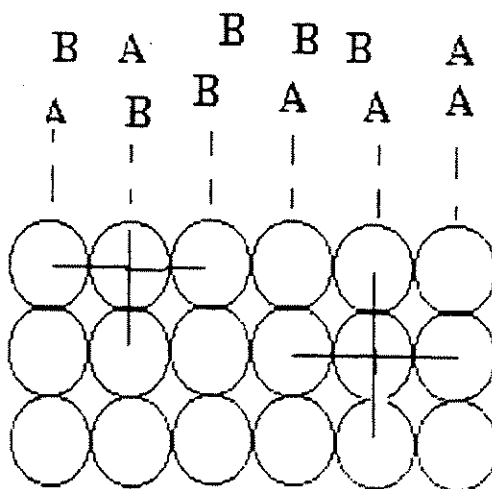


Figura 2.4: Forças de superfície envolvidas no fenômeno da adsorção, CAVALCANTE (1998).

A adsorção é um fenômeno físico espontâneo, ocorrendo com diminuição da energia livre superficial (ΔG). Como a molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional que a molécula na fase fluida, a mudança de entropia na adsorção (ΔS) é necessariamente negativa.

Da equação : $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Como ΔG e ΔS são negativas, a variação de entalpia molar (ΔH) é negativa, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico.

Denomina-se de adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno. O fluido em contato com o adsorvente é chamado de adsortivo, a espécie ou as espécies químicas retidas pelo adsorvente de adsorbato.

É importante fazer uma distinção entre os fenômenos de adsorção física e adsorção química. Um quadro resumo é mostrado na tabela 2.7.

Tabela 2.7: Características de adsorção física e adsorção química, CAVALCANTE (1998).

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção (menor que 2-3 vezes o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (maior que 2-3 vezes o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Significante apenas a baixas temperaturas	Possível sobre grandes faixas de temperatura
Mono ou multicamada	Somente monocamada
Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização	Com transferência de elétron e formação de ligação química com a superfície
Rápida, pouco ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem dissociação das espécies envolvidas	Normalmente ocorre dissociação

A adsorção física, ou fisissorção, que constitui o princípio de vários processos de separação e purificação, é um fenômeno reversível não específico e normalmente ocorre com a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas (cerca de 5-10 kcal/mol) quando comparadas àquelas liberadas na adsorção química.

Os processos de separação de misturas por adsorção normalmente baseiam-se na adsorção física, em virtude de sua reversibilidade, que facilita a recuperação dos componentes adsorvidos.

Segundo CAVALCANTE (1998), na adsorção química, ou quimissorção, ocorre transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida e uma ligação química é efetivamente formada, sendo a fase adsorvida distribuída em forma de uma monocamada sobre a superfície do sólido. É um fenômeno de alta especificidade, ocorrendo com a liberação de energia comparável àquela envolvida numa reação química (cerca de 50-100 kcal/mol).

2.3.1 TIPOS DE ADSORVENTES

O papel do adsorvente é prover a área superficial requerida para a adsorção seletiva das espécies preferencialmente adsorvidas. É desejável que o adsorvente tenha não só elevada seletividade pelo componente a ser separado, mas também grande capacidade de adsorção, conferida por elevada relação área/volume.

Com o avanço das técnicas de síntese de novos materiais, têm sido obtidos adsorventes com estrutura cada vez mais ordenada e uniforme. Estes sólidos permitem separações mais seletivas, proporcionando a retenção ou exclusão de determinadas substâncias em nível molecular, CAVALCANTE (1998).

Atualmente, os adsorventes mais utilizados nas indústrias são o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares.

As peneiras moleculares (zeólitos e alumino-fosfatados) apresentam um único pico em relação ao diâmetro de poros, indicando que os poros presentes no material, possuem praticamente a mesma dimensão.

Devido a esta particularidade, as peneiras moleculares possuem capacidade de reter no interior de sua rede cristalina, moléculas de dimensões inferiores às dimensões de seus poros e cavidades. Como o tamanho destes poros é determinado pela síntese do material e não por seu processamento, as peneiras moleculares são superiores aos adsorventes tipo carvão ativado ou alumina, em relação à seletividade. Verifica-se que a separação não mais ocorre por efeito de uma deposição sobre uma superfície, mas decorre do preenchimento de um certo volume de microporos, CAVALCANTE (1998).

As pesquisas com peneiras moleculares encontram aplicações cada vez mais nobres. Mais recentemente, a formulação de zeólitos para aplicações específicas, tornou-se um dos principais temas de pesquisa. A possibilidade de ajustar as dimensões dos microporos e/ou as propriedades químicas dos zeólitos ampliou o espectro de possíveis usos dos zeólitos nos processos químicos, tanto

em catalisadores, quanto como agentes de separação altamente seletivos, CAVALCANTE (1998).

2.3.1.1 ZEÓLITO

O termo zeólito foi criado no século XVIII. Constatou-se que determinados minerais, quando calcinados a elevadas temperaturas, pareciam fundir-se e ferver com liberação de vapor de água. Designou-se este material de zeólito por composição das palavras gregas "zein" (ferver) e "lithos" (pedra), GIANNETTO (1990).

Segundo GIANNETTO (1990), os primeiros trabalhos realizados com zeólito foram em adsorção e troca-iônica no século passado e, posteriormente, surgiram trabalhos com zeólitos naturais para satisfazer pesquisadores e interesses industriais. Os primeiros zeólitos sintéticos foram produzidos em laboratório em 1948.

Atualmente esse termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns, tais como:

1- São compostos de um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 (T = elementos estruturais, Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, etc) unidos entre si por átomos de oxigênio comuns;

2- A estrutura apresenta poros, canais e/ou cavidades de dimensões moleculares uniformes, nos quais se encontram cátions de compensação, sais, água ou outros adsorbatos. Algumas propriedades dos zeólitos são determinadas pelos cátions de compensação, tais como: acidez, seletividade, área superficial, estabilidade térmica e também a capacidade de adsorção;

3- A estrutura microporosa faz com que os zeólitos apresentem uma estrutura interna extremamente grande em relação à sua superfície externa;

4- O sistema microporoso é aberto e, portanto, a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que o rodeia. Essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros do zeólito e, então, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um certo valor crítico que é característico de cada zeólito (a chamada “janela”), PASTORE (1995), como pode ser observado na figura 2.5.

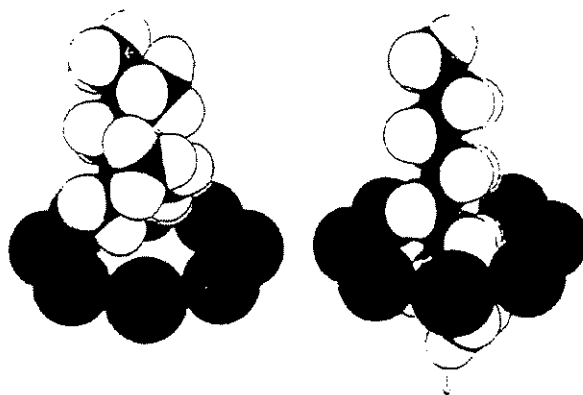


Figura 2.5: Ilustração do efeito de peneiramento molecular. A molécula de cadeia normal, passa através da abertura (poro) do zeólito; a molécula ramificada não passa.

O caráter microporoso dos zeólitos com dimensões uniformes de poros, canais e cavidades, permite que apenas certas moléculas entrem e saiam dos cristais, havendo rejeição baseada nas dimensões moleculares. As propriedades de troca-iônica do zeólito conferida pelos cátions de compensação, permitem uma série de trocas dos cátions intracristalinos com as moléculas em contato. A habilidade de desenvolver acidez interna, faz dos zeólitos materiais interessantes para catálise de reações orgânicas, também favorecidas pela sua alta estabilidade térmica.

As principais aplicações dos zeólitos estão nas grandes áreas de adsorção e catálise.

A grande aplicação de zeólitos em adsorção se deve às seguintes propriedades particulares, PASTORE (1995):

- seletividade geométrica, a qual permite atuarem como peneiras moleculares;
- elevada capacidade de adsorção a baixa pressão, devido às pequenas dimensões dos poros, aumentando a concentração superficial do adsorbato;
- seletividade energética de adsorção, resultante de interações entre as cargas elétricas da estrutura zeolítica e moléculas polares e polarizáveis.

Como adsorventes, os zeólitos já são utilizados na indústria, na secagem e purificação de gases e na separação de hidrocarbonetos, PASTORE (1995), CAVALCANTE (1998).

Os zeólitos apresentam elevada área específica, canais e cavidades de dimensões moleculares que possibilitam sua aplicação em catálise. Eles apresentam centros ácidos que catalisam reações de craqueamento e isomerização, ou centros metálicos que catalisam reações de hidrogenação.

Tendo em vista as suas propriedades de adsorção, alguns materiais porosos estão sendo utilizados na área de embalagens, para adsorver o etileno liberado por frutas e hortaliças na sua comercialização. Os principais materiais são a *oya stone*, a cristobalita e os zeólitos, sendo os últimos os mais usados. Estes materiais microporosos são usados na forma de "sachets", colocados no interior da embalagem ou são diretamente incorporados na massa polimérica que compõe o filme.

Em comparação com o zeólito em "sachets", a incorporação do zeólito no filme permite sua distribuição por toda a embalagem, aproximando o zeólito do vegetal, facilitando, portanto, a adsorção do etileno, que se concentra preferencialmente próximo à superfície do vegetal.

A - TIPOS DE ZEÓLITOS

Os zeólitos podem ser naturais ou sintéticos. O uso de zeólito sintetizado em laboratório vem crescendo pela possibilidade de se obter, no processo de síntese, propriedades específicas para cada utilização.

Os zeólitos naturais mais utilizados são denominados A, X e Y, cada um com suas características particulares, as quais são:

• ZEÓLITO A

O zeólito A, normalmente sintetizado na forma sódica, apresenta uma relação Si/Al igual a 1, isto é, existe alternância perfeita entre silício e alumínio. A fórmula química de sua célula unitária é:



A estrutura final, representada na figura 2.6, apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados:

- Um sistema formado pela união de supercavidades α , ao qual se adentra por uma abertura de 8 átomos de oxigênio (4,2 Å);
- Um sistema formado pela conexão alternada de cavidades sodalita e α -cavidades, no qual se penetra por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio (2,2 Å).

Devido ao seu diâmetro tão reduzido, este segundo sistema de canais é inacessível para moléculas orgânicas e inorgânicas, que apresentam diâmetros cinéticos maiores do que 2,5 Å. Por razões similares, o acesso ao primeiro sistema de canais está limitado às moléculas com diâmetros cinéticos inferiores a

4,5 Å, tais como alcanos lineares, água, CO₂, etc. Isto confere a este zeólito uma boa capacidade de peneiramento molecular, muito utilizado em processos industriais.

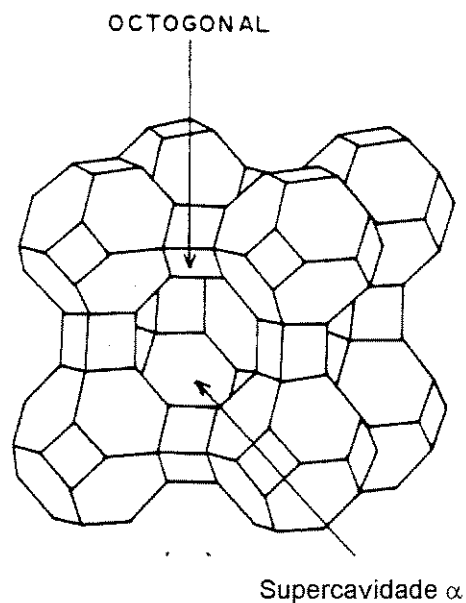


Figura 2.6: Estrutura do zeólito A.

O diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo da natureza do cátion de compensação, devido à posição que ocupam os cátions na estrutura zeolítica, por exemplo:

K⁺ : diâmetro do poro é 3 Å, zeólito 3A

Na⁺ : diâmetro do poro é 4 Å, zeólito 4A

Ca⁺² : diâmetro do poro é 5 Å, zeólito 5A.

Naturalmente eles terão aplicações diferentes, PASTORE (1995).

Foi escolhido um zeólito, do tipo A, comercial que preenche os requisitos para o seu uso no filme em desenvolvimento neste trabalho, principalmente pelo

tamanho do poro da sua estrutura, sendo, portanto, capaz de adsorver a molécula de etileno.

• ZEÓLITOS X E Y

Embora tenham nomes diferentes, estes zeólitos têm a mesma estrutura cristalina. As diferenças estão nas razões Si/Al intracristalinas, onde:

zeólito X: $1 < \text{Si/Al} < 1,5$

zeólito Y: $\text{Si/Al} > 1,5$

Assim as células unitárias mais comuns são:

zeólito X : $\text{Na}_{96} \text{Si}_{96} \text{Al}_{96} \text{O}_{384} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

zeólito Y : $\text{Na}_{56} \text{Si}_{136} \text{Al}_{56} \text{O}_{384} \cdot m\text{H}_2\text{O}$

A estrutura cristalina destes zeólitos é a mesma descrita para o zeólito A. A única diferença é que a união de cavidades sodalita se dá por faces hexagonais por anéis duplos de 6 membros, conforme se observa na figura 2.7.

Esta estrutura também apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectantes. Um sistema formado pela união de α -cavidades ao qual se ingressa por aberturas formadas por anéis de 12 átomos de oxigênio com diâmetro de 8 Å e outro formado pela conexão alternada de cavidades sodalita e α , ao qual penetra-se por aberturas formadas por 6 átomos de oxigênio com diâmetro de 2,2 Å.

Enquanto este segundo sistema de canais é inacessível para moléculas orgânicas e inorgânicas devido ao seu pequeno tamanho de poro, o primeiro é suficientemente grande para permitir o acesso da maioria das moléculas orgânicas comumente utilizadas como reagentes. Isto explica a grande utilização industrial deste zeólito em processo de refino, PASTORE (1995).

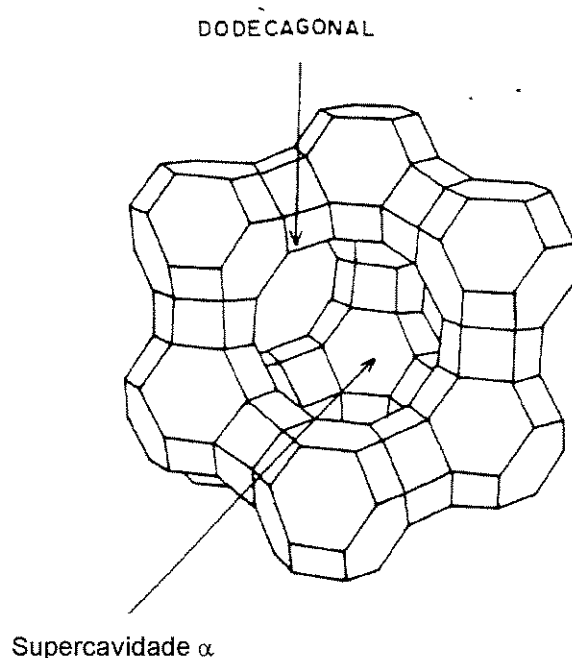


Figura 2.7: Estrutura dos zeólitos X e Y.

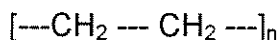
Para o uso no filme em desenvolvimento neste trabalho, onde se pretende adsorver o etileno que tem tamanho de molécula inferior a 4,5 Å, o uso dos zeólitos X e Y, que apresentam abertura de 8 Å, não seria aconselhável, pela dificuldade de manutenção do etileno adsorvido.

2.4 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

Segundo BILLMEYER (1984), o primeiro polímero comercial do monômero etileno foi o polietileno ramificado, comumente designado como polietileno de baixa densidade (PEBD) ou material de alta pressão. A síntese é feita pela polimerização em massa do etileno a altos valores de temperatura e pressão, na

presença de traços de oxigênio. O processo mais utilizado para a obtenção de filmes é a extrusão de um tubo de polímero, que é expandido com pressão interna de gás inerte, durante o processo, em uma extrusora balão.

Sua unidade repetitiva é representada pela seguinte fórmula:



Polietileno de baixa densidade é um sólido parcialmente cristalino (50% - 60%) que funde por volta de 115°C, com massa específica variando de 0,91g/cm³ - 0,94g/cm³, sendo solúvel em muitos solventes a temperatura acima de 100°C, mas somente poucas misturas de solventes proporcionam solubilidade próxima ou à temperatura ambiente, BILLMEYER (1984).

Após um período de crescimento mundial nos anos 40, a produção do polietileno de baixa densidade cresceu rapidamente e foi recorde em volume de produção em 79, caindo em 82 por causa da recessão econômica. Hoje é considerado um dos polímeros de maior produção, inclusive no Brasil.

O PEBD é um dos polímeros mais usados para produção de filmes para embalagem em geral, devido às suas boas propriedades: flexibilidade sem plastificante, elasticidade, alta resistência à ruptura, resistência química, resistência à propagação de corte, boas características ópticas, alta permeabilidade a gases, boa barreira a vapor d'água e baixo custo.

Pelas suas boas propriedades e baixo custo, o PEBD também é indicado para o uso em embalagens de vegetais, os quais por apresentarem diferentes taxas de respiração específica, exigem a produção de filmes com diferentes taxas de permeabilidade a gases.

Uma forma de controlar as taxas de permeabilidade a gases de filmes poliméricos é a incorporação de material particulado ao polímero.

2.4.1 PROPRIEDADES

O polietileno tem boa flexibilidade e tenacidade num intervalo amplo de temperatura. Sua massa específica cai ligeiramente acima da temperatura ambiente e provoca dificuldades em alguns processos de fabricação, BILLMEYER (1984).

As propriedades físicas do PEBD são função de três variáveis estruturais independentes: massa molar, distribuição da massa molar ou ramificação de cadeia longa e ramificação de cadeia curta.

Propriedades mecânicas do PEBD são similares àquelas de materiais rígidos como poliestireno (PS) e polímeros plastificados como os vinílicos. Polietileno tem boa dureza e flexibilidade em uma ampla faixa de temperatura. O baixo ponto de fusão do PEBD (por volta de 115°C no material típico) limita a faixa de temperatura de uso com boas propriedades mecânicas.

O PEBD também apresenta boa transparência (propriedades ópticas), principalmente na forma de filmes.

Quimicamente, o PEBD é considerado inerte para a maioria dos solventes, não sendo solúvel em qualquer solvente à temperatura ambiente, inchando ligeiramente em benzeno e tetracloreto de carbono, que são bons solventes para o PEBD a alta temperatura. Tem boa resistência a ácidos e álcalis. O polietileno, apesar da baixa taxa de reticulação, sofre reticulação quando é aquecido a altas temperaturas.

O PEBD degrada sob a ação da luz e do oxigênio, com perda de resistência à tração, alongamento e resistência à ruptura. O provável ponto de ataque é o hidrogênio terciário nos pontos de ramificação da cadeia. Estabilizantes retardam a deterioração, mas poucos são compatíveis o suficiente com o polímero, para estabilizá-lo adequadamente. Poucos plastificantes e aditivos são compatíveis com polietileno em quantidades maiores que 1% em peso, BILLMEYER (1984).

2.4.2 APLICAÇÕES

Quase 70% dos polietilenos de baixa e média densidade, produzidos mundialmente, têm sido utilizados na forma de filmes ou mantas por muitos anos, e dentre estes, mais de 75% dos filmes de polietileno são aplicados em embalagens, incluindo as sacolas e sacos, invólucro de produtos e mercadorias em geral, tais como alimentos perecíveis, congelados e produtos têxteis, BILLMEYER (1984).

Outras aplicações dos filmes e mantas de polietileno incluem revestimentos de silos subterrâneos, estufas e terrenos para culturas, na agricultura, e barreiras a umidade na construção civil.

A extrusão para revestimento de outros materiais de embalagem é o segundo maior mercado para o PEBD. Frequentemente, folhas aluminizadas, papéis e polietileno são usados em embalagens em caixas para leite e para uma grande variedade de alimentos e bebidas (embalagem longa vida), BILLMEYER (1984).

O PEBD tem ocupado o espaço nas aplicações em revestimento de condutores de eletricidade, sem introduzir perdas mesmo em aplicações de alta frequência elétrica. Sua natureza não polar, o faz ideal para este propósito. Televisores, radares e multi-circuitos de telefonia poderiam ser impossíveis de serem fabricados sem tal material.

Outros importantes usos de PEBD são: artigos domésticos, brinquedos, caixas, tampas e fechamento de produtos moldados por injeção, entre outros, MADI (1998).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE - PEBD

Como matriz polimérica dos filmes para incorporação de zeólitos, foi utilizada a resina de PEBD fornecida pela UNION CARBIDE, com o nome comercial de PEBD DFD 4400, que apresenta as seguintes especificações:

- ponto de fusão: 115°C
- índice de fluidez (mfi): 1 - 2,5g/10min.
- cristalinidade parcial: 50 - 60%
- massa específica: 0,91g/cm³

3.1.2 POLIPROPILENO - PP

Com a finalidade de incorporar o zeólito à matriz polimérica, usada para a fabricação do filme desenvolvido neste trabalho, foram preparados *masterbatches* com várias concentrações de zeólito.

O PP foi escolhido para compor o *masterbatch* com o zeólito, ao invés do PEBD, por proporcionar melhor mistura mecânica com o zeólito e não carregar umidade para o equipamento utilizado para a produção de *masterbatch*. O PP

melhora as condições de preparação dos *masterbatches* e, conseqüentemente, a incorporação do zeólito na matriz de PEBD na extrusora balão.

Para a confecção dos *masterbatches* (resina + zeólito) foi utilizada a resina de PP fornecida pela OPP Petroquímica, com nome comercial de PP PD 701, que apresenta as seguintes especificações:

- ponto de fusão: 165°C
- índice de fluidez (mfi): 30 - 40g/10min.
- cristalinidade: altamente cristalino
- massa específica: 0,905g/cm³

3.1.3 ZEÓLITOS

Na confecção dos *masterbatches* utilizados para fabricação dos filmes de PEBD incorporados com zeólito, desenvolvidos neste trabalho, foram utilizados dois zeólitos comerciais do tipo A, aqui denominados: **W** e **T**, com as seguintes especificações:

Zeólito **W**, fornecido pela Degussa S.A., sob o nome comercial de Wessalith P:

- tamanho médio da partícula: 3,5µm
- massa específica: 2,0g/cm³
- aparência: pó branco

O zeólito **T** foi selecionado pelas suas propriedades pois, possui algumas características diferentes do zeólito **W** e talvez essenciais para a utilização neste

tipo de filme, e adquirido junto a *Aldrich Chemical Company Inc.*, com as seguintes especificações nominais:

- tamanho médio da partícula: menor que 10 μ m
- aparência: pó branco

3.2 MÉTODOS

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO ZEÓLITO

A- DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE PARTÍCULAS

A caracterização dos zeólitos incorporados nos filmes desenvolvidos é de grande importância.

A curva de distribuição de diâmetro das partículas é fator importante que afeta as propriedades dos filmes com incorporação de zeólito, incluindo a capacidade de adsorção de moléculas pelo zeólito, podendo ser maior ou menor conforme o diâmetro médio de partícula utilizado e o tipo de curva de distribuição obtida (mais estreita ou mais larga).

Realizou-se a caracterização do zeólito **T**, pois o zeólito **W** já fora caracterizado pelo fornecedor quanto ao tamanho de partícula. Utilizou-se um equipamento da M.I.L., denominado *Mastersize-S*, pertencente ao Laboratório de Uso Comum, Projeto FAPESP da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, para a obtenção da curva de distribuição de tamanho das partículas e do diâmetro médio de partícula.

Foi definida para o uso neste ensaio a lente 300RF do equipamento *Mastersize-S*, que permite medidas de diâmetro na faixa de 0,05 - 900 μ m.

Colocou-se, lentamente, o mineral na forma de pó na cuba do equipamento contendo líquido (água), até o nível indicado, cerca de 20%. Quando o pó ficou retido no fundo da cuba, procedeu-se à agitação, movimentando o respectivo seletor, por alguns instantes, até atingir o nível de turvação, para, então, iniciar a medida automática da granulometria do material.

O equipamento forneceu um gráfico de distribuição de diâmetro de partícula por % volumétrica.

3.2.2 CONFEÇÃO DE *MASTERBATCHES*

Para confecção de *masterbatch* foi preciso pré-secar os zeólitos em estufa por 24 horas a 110°C, para eliminar possível umidade adsorvida nos poros dos zeólitos, uma vez que esta seria liberada na massa polimérica fundida, no momento da extrusão, ocasionando bolhas e imperfeições no filme extrusado.

Etapas da confecção de *masterbatches*:

a- pesagem do PP e do zeólito, para a produção de 200g de *masterbatches*;

b- mistura mecânica do PP e do zeólito, realizada no equipamento Drais, apresentado na figura 3.1, onde a velocidade de cisalhamento ocasiona altas temperaturas, fundindo o PP e promovendo a incorporação e homogeneização da resina com o zeólito;

c- prensagem e resfriamento da mistura proveniente da Drais entre chapas de metal, em uma prensa, apresentada na figura 3.2, formando uma placa (pizza);



Figura 3.1: Equipamento Draiss.

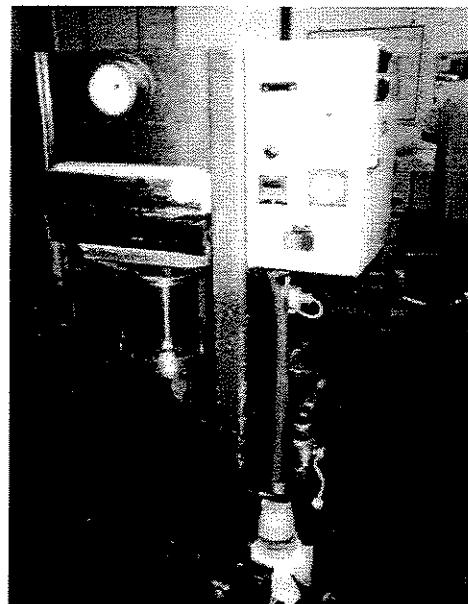
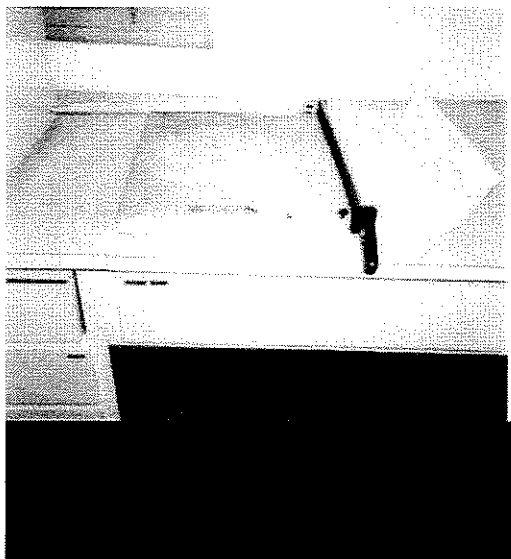


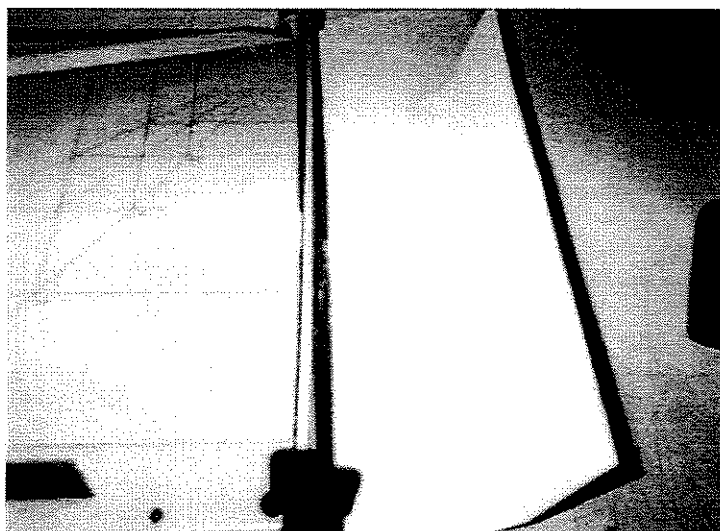
Figura 3.2: Prensa Metálica.

d- essa placa (pizza) foi picotada com a ajuda de uma guilhotina, em pellets, que constituíram os *masterbatches* (esse procedimento é utilizado para

produção de *masterbatches* em escala piloto), conforme pode ser visto na figura 3.3.



(a)



(b)

Figura 3.3: (a) Confeção de *Masterbatch* com a utilização de guilhotina no Laboratório, (b) *Masterbatch* pronto.

Foram utilizados equipamentos da empresa Cromex Brancolor Ltda para a confecção dos *masterbatches* utilizados neste trabalho.

3.2.3 FABRICAÇÃO DOS FILMES

Na fabricação dos filmes, com e sem incorporação de zeólito, foram utilizados os equipamentos da empresa Cromex Brancolor Ltda.

Não foi preciso pré-secar o *masterbatch*, para a fabricação dos filmes, pois este foi devidamente estocado em sacos de PP, estando o zeólito também protegido da umidade pela própria resina, na qual foi incorporado.

Etapas de fabricação dos filmes:

a- pesagem do *masterbatch* para cada concentração final de zeólito desejada no filme: 3, 5, 8 e 12% m/m ;

b- pesagem da resina de PEBD (foi usada a massa de resina para a extrusão e sopro de 700g de filme);

c- mistura manual do *masterbatch* e da resina de PEBD, dentro de um saco plástico;

d- fabricação de filmes em extrusora balão piloto, com temperatura fixada a 180°C e velocidade de rosca de 1100rpm, conforme pode ser visto na Figura: 3.4 (a) e (b);

e- ajuste da matriz da saída da extrusora, para obtenção de filmes com 40 e 60 μm de espessuras nominais. A espessura não foi mantida constante durante toda a extrusão do filme por causa de limitações no ajuste e controle de espessura da própria extrusora.

Com constantes ajustes, procurou-se manter as espessuras o mais próximo das espessuras nominais. Filmes com as concentrações estabelecidas de zeólito incorporado e também filmes de PEBD sem a incorporação de zeólito foram extrusados, tentando-se manter as mesmas condições de extrusão e espessura, para efeito de comparação.



(a)



(b)

Figura 3.4: (a) Extrusora Balão Piloto – vista 1, (b) Extrusora Balão Piloto – vista 2

No total foram fabricados 18 tipos de filmes: 16 de PEBD + zeólito (nas concentrações de 3, 5, 8 e 12% e espessuras de 40 e 60 μ m) e 2 filmes de PEBD sem minerais (40 e 60 μ m).

3.2.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Para confirmar a incorporação do zeólito na resina de PEBD e verificar mudanças nas propriedades e comportamento dos filmes com zeólito, nas várias concentrações utilizadas, os filmes foram caracterizados através de técnicas e equipamentos descritos a seguir:

Caracterização morfológica e estrutural: microscopia eletrônica de varredura – MEV;

Caracterização física: gramatura e espessura;

Avaliação ótica: % de transmissão de luz (transparência);

Avaliação de propriedade mecânica: resistência à tração;

Avaliação das propriedades de barreira: permeabilidade ao vapor d'água e a gases (oxigênio e gás carbônico); e

Capacidade de adsorção de etileno.

A. Morfologia

Com a incorporação do mineral no filme polimérico, houve a necessidade de se conhecer como ficou a distribuição do mineral, se houve uma boa dispersão por toda a superfície e por toda a espessura do filme.

Uma boa distribuição do mineral garante uma melhor eficiência da embalagem na adsorção do etileno, visto que ele permanece próximo à superfície dos vegetais.

Para se conhecer a distribuição dos minerais nos filmes, foram feitas análises de morfologia, da superfície e da seção transversal, em amostras destes filmes, utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura – MEV.

Foi utilizado, para avaliação da morfologia da seção transversal, um microanalisador de sonda eletrônica da marca *JEOL*, modelo JXA-844, pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica - UNICAMP. Para estudo da morfologia da superfície foi utilizado um microanalisador de sonda eletrônica da marca *ZEISS*, modelo DMS-940 A, pertencente ao Instituto de Geociências - UNICAMP.

Para análise da superfície da seção transversal, as amostras foram resfriadas até a temperatura de nitrogênio líquido e, então, fraturadas. Todas as amostras foram metalizadas com ouro, a fim de tornarem-se condutoras e as estruturas foram registradas com ampliação de 1500 e 3000 vezes.

B. Gramatura

A espessura ou gramatura de um filme polimérico influencia suas propriedades mecânicas e de barreira.

Os filmes desenvolvidos tiveram suas espessuras teoricamente especificadas em 40 μ m e 60 μ m, mas como haveria muita dificuldade de se fazer uma medida precisa de espessura em filmes com superfície irregular, ou seja, um filme não homogêneo superficialmente, devido à incorporação do mineral, optou-se pela determinação da gramatura dos filmes.

A gramatura refere-se à massa por unidade de área do filme, normalmente dada em g/cm^2 .

A norma ASTM D646-92 *Standard test method for grammage of paper and paperboard* (1996), apresenta um procedimento para determinação da gramatura de papel e papelão ondulado, o qual foi adaptado pelo CETEA/ITAL para determinação de gramatura de materiais plásticos, OLIVEIRA, *et al.* (1996).

O procedimento requer a utilização de um gabarito para o corte dos corpos-de-prova de 100cm^2 , retirados a uma distância de aproximadamente 2,5cm da borda do filme.

A gramatura foi determinada por meio de balança analítica *Mettler*, modelo AT400, com resolução de 10^{-4}g , pertencente ao Centro de Tecnologia de Embalagem – CETEA, do Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL.

C. Resistência à Tração

Quando se modifica a estrutura de um filme polimérico, mudam-se muitas de suas propriedades, e isso acontece quando se adiciona ao filme algum outro material como, por exemplo, um zeólito.

Os filmes desenvolvidos neste trabalho têm por finalidade embalar frutas e hortaliças e, portanto, há a necessidade de que a incorporação do zeólito não mude significativamente as propriedades mecânicas, como a resistência à tração, dos filmes de PEBD com incorporação de zeólito, quando comparados aos filmes de PEBD sem incorporação.

As amostras foram avaliadas quanto a resistência à tração, de acordo com a norma ASTM D 882-91 *Standard teste methods for tensile properties of thin plastics sheeting* (1996).

Corpos-de-prova com 25,4mm de largura, cortados em guilhotina, foram tracionados em um dinamógrafo de tração *Instron*, modelo 4301, pertencente ao Centro de Tecnologia de Embalagens – CETEA do Instituto de Alimentos – ITAL,

a uma velocidade de 50mm/min. A distância entre as garras de fixação do corpo-de-prova foi de 50mm.

A resistência à tração foi determinada na direção de fabricação e na direção transversal à fabricação do filme.

D. Transmissão de luz

Uma embalagem além de ser eficiente na proteção dos alimentos nela embalados, também apresenta a necessidade de ter uma boa estética, ou seja, uma boa aparência, que agrade o consumidor. Geralmente, uma boa qualidade de impressão, facilidade de estocagem e manuseio e principalmente permitir a visualização do produto embalado, são requisitos tão importantes quanto apresentar boas propriedades de barreira, para uma “boa” embalagem.

O filme de PEBD apresenta boa transparência, mas quando é feita a incorporação de mineral zeólito, que é um pó branco, há uma diminuição nesta transparência, diretamente proporcional ao aumento da concentração do mineral no filme.

Para se conhecer o quanto de transparência é perdida com a incorporação do zeólito, foi determinada a porcentagem de transmissão de luz, para filmes com e sem zeólito.

A determinação da transparência do filme foi feita através da leitura direta no filme da percentagem de transmissão de luz especular, em função do comprimento de onda da luz incidente, baseada na norma da ASTM D1003-95 *Standard test method for haze and luminous transmittance of transparent plastics* (1996).

A faixa de comprimento de onda da radiação U.V. está entre 200nm e 400nm, enquanto a faixa do visível está entre 350nm e 800nm, havendo uma pequena faixa de sobreposição do U.V. –visível na faixa de 350nm a 400nm.

Utilizou-se um espectrofotômetro U.V.-visível, da marca *PERKIN – ELMER*, modelo Lambda 3B, pertencente ao Centro de Tecnologia de Embalagens - CETEA do Instituto de Alimentos - ITAL, capaz de varrer faixas do espectro luminoso, nas regiões de luz ultravioleta e visível.

E. Permeabilidade ao vapor d'água

Uma das características que uma embalagem eficiente para frutas e hortaliças frescas deve ter, é uma taxa de permeabilidade ao vapor d'água adequada ao produto embalado, sendo esta uma das propriedades responsáveis por manter o frescor e conservar a qualidade destes produtos por mais tempo.

A incorporação de mineral ao filme de PEBD também modifica esta propriedade.

As taxas de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) dos filmes com e sem zeólito foram determinadas para a condição de 38°C/90%UR, por meio de método gravimétrico, baseado na metodologia ASTM E 96-95 *Standard test methods for water vapor transmission of materials*, procedimento E (1995).

Esse método baseia-se no aumento de peso do cloreto de cálcio anidro, colocado no interior de uma cápsula de alumínio, que funciona como célula de difusão, isolado do ambiente de condicionamento pelo material cuja TPVA se deseja conhecer. A área efetiva de permeação de cada corpo-de-prova foi de 47cm², determinada pela própria dimensão da célula. Foi utilizado parafina e cera microcristalina como vedantes entre o interior da célula de difusão e o ambiente da câmara de condicionamento.

O condicionamento das cápsulas de alumínio foi feito em uma câmara *Vötsch* - VC0033, com controle de temperatura, a 38°C e umidade relativa a 90%UR. O ganho de peso do cloreto de cálcio anidro ao longo do tempo, devido à absorção de umidade que permeou o filme, foi quantificado em balança analítica

Mettler, modelo AT 400, com resolução de 10^{-4} g, pertencente ao Centro de Tecnologia de Embalagens - CETEA do Instituto de Alimentos - ITAL, até que fosse atingido um estado estacionário de transferência de massa.

Com os dados de ganho de peso e com o tempo foram construídas curvas, onde a porção linear, correspondente ao estado estacionário de transferência de massa foi ajustada a uma reta, cujo coeficiente angular, dividido pela área de permeação, foi associado à TPVA, na temperatura e umidade relativa do ensaio.

F. Permeabilidade ao oxigênio

Uma condição para manter frutas e hortaliças frescas e aumentar sua vida-de-prateleira é controlar a sua respiração, já que estas permanecem respirando após a colheita.

A embalagem plástica tem papel fundamental no controle da respiração, pois é responsável pela atmosfera criada ao redor do produto embalado.

O filme de PEBD nem sempre é eficiente para embalar vegetais, pois, para este propósito, apresenta baixa permeabilidade aos gases da respiração. Com a incorporação do mineral, esta propriedade pode ser modulada. Através da utilização do equipamento OXTRAN foi possível comparar as mudanças ocorridas na taxa de permeabilidade ao oxigênio.

As taxas de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) das amostras foram determinadas segundo procedimento descrito na norma ASTM D 3985-81 *Standard test method for oxygen gas transmission rate through plastic film and sheeting using a coulometric sensor* (1996), em equipamento OXTRAN, modelo 2/20 – ST, da MOCON, específico para filmes de alta permeabilidade, operando com oxigênio puro como gás permeante, à temperatura de 25°C e a seco. Corpos-de-prova dos filmes foram fixados nas células de difusão de gás do aparelho.

Durante os ensaios, um fluxo de gás de arraste ($N_2 + H_2$) foi mantido a 20ml/min em um dos lados do filme e do outro lado foi mantido um fluxo de oxigênio a 40ml/min. A área efetiva de permeação de cada corpo-de-prova foi de 100cm^2 . O acondicionamento dos corpos-de-prova foi feito durante 1 dia, a 25°C e a seco (ambiente desumidificado com sílica gel). Os resultados obtidos foram corrigidos para 1atm de gradiente de pressão parcial de oxigênio, pelo próprio equipamento, que tem um sensor de pressão barométrica conectado à estação de trabalho, e expressos em $\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{m}^2/\text{dia}$ a 25°C e 1atm.

O equipamento *OXTRAN* utilizado para os testes pertence ao Centro de Tecnologia de Embalagem – CETEA, do Instituto de Tecnologia de Alimentos – ITAL.

G. Permeabilidade ao gás carbônico

Outro gás importante para o controle da respiração de frutas e hortaliças embaladas é o gás carbônico. Como no caso do oxigênio, os vegetais também requerem uma embalagem que apresente uma permeabilidade ao gás carbônico compatível com a taxa de respiração do produto embalado, para manter o seu frescor e aumentar a sua vida-de-prateleira.

A taxa de permeabilidade ao gás carbônico do filme também é modificada com a incorporação do zeólito.

As taxas de permeabilidade ao gás carbônico (TPCO_2) das amostras foram determinadas por método de aumento da concentração, segundo procedimento descrito em detalhes por OLIVEIRA, *et al.* (1996).

Neste ensaio foram utilizadas células de difusão, nas quais um corpo-de-prova foi fixado, formando duas câmaras: superior e inferior. Na câmara superior foi mantido um fluxo de gás carbônico, que ao permear o corpo-de-prova acumulou-se na câmara inferior, fechada para a atmosfera. A intervalos pré-

determinados foram retiradas alíquotas de gás da câmara inferior, com seringa hermética, através de um sépto.

A identificação e a quantificação do gás permeado foram feitas em cromatógrafo a gás da CG Instrumentos Científicos, modelo 2527, pertencente ao Centro de Tecnologia de Embalagens - CETEA do Instituto de Alimentos - ITAL, operando com detetor de condutividade térmica a 150°C, coluna Porapak Q a 83°C e injetor a 70°C. Os resultados de cromatografia foram analisados por um integrador *Shimadzu*, modelo CR4A, pertencente ao Centro de Tecnologia de Embalagens - CETEA do Instituto de Alimentos - ITAL, com base em curvas padrões feitas com gases de calibração.

A área efetiva de permeação de cada corpo-de-prova foi de 47cm². O ensaio foi conduzido a 25°C e a seco. O condicionamento dos corpos-de-prova foi feito a 25°C, seco (ambiente desumidificado com sílica gel), durante 1 dia.

A partir dos resultados de aumento do volume de gás carbônico na câmara inferior da célula de difusão, ao longo do tempo, foi construída uma curva. A porção linear desta curva, correspondente ao estado estacionário de transferência de massa, foi ajustada a uma reta, cujo coeficiente angular, expresso em cm³(CNTP)/m²/dia, foi dividido pela área de permeação do corpo-de-prova e associado à taxa de permeabilidade ao gás carbônico dos filmes, expressa em cm³(CNTP)/m²/dia a 25°C e 1atm de gradiente de pressão parcial de gás carbônico.

H. Adsorção de etileno

A grande novidade do filme desenvolvido neste trabalho é a utilização do zeólito incorporado ao filme de PEBD, não só para controlar a respiração de frutas e hortaliças embaladas, mas também e, principalmente, para a adsorção do gás

etileno, que estes alimentos liberam durante o seu desenvolvimento e amadurecimento.

O etileno é um “hormônio” de crescimento dos vegetais e sua alta concentração, ao redor destes alimentos, aumenta a velocidade de amadurecimento, diminuindo a vida-de-prateleira destes produtos.

O zeólito incorporado ao filme deve adsorver o etileno, diminuindo sua concentração dentro da embalagem, ao redor do produto, e, assim, proporcionando um amadurecimento controlado e, conseqüentemente, um aumento na vida-de-prateleira dos vegetais embalados.

Para estes testes, foram escolhidos o filme com incorporação de 5% de zeólito W e o filme com 5% de zeólito T, ambos com espessura 40 μ m. Esta escolha se deu pelo fato destes dois filmes apresentarem os melhores resultados, comparativamente aos demais filmes estudados, nos testes a que foram previamente submetidos.

Foi possível verificar a adsorção de etileno pelo zeólito incorporado a uma resina polimérica, através de um teste de adsorção, utilizando células de difusão adaptadas para as necessidades deste tipo de ensaio.

A adaptação da célula foi feita como mostra a Figura 3.5 (adaptação feita com a célula de difusão utilizada para o ensaio de permeação ao gás carbônico), onde o corpo-de-prova foi fixado, com a utilização de graxa de alto vácuo e fixação mecânica. Com uma chapa metálica isolou-se o corpo-de-prova das partes inferior e superior da célula, permitindo-se apenas contato do filme com o gás que permaneceu na câmara interna da célula, para que o gás não permeasse e fosse realmente possível determinar o etileno que foi adsorvido pelo filme.

A célula foi condicionada em ambiente refrigerado a 10°C. Uma mistura de gás etileno em balanço com nitrogênio seco, na concentração de 15ppm, foi injetada na câmara interna da célula, com a válvula de saída de gás aberta para atmosfera, funcionando como uma purga. Logo a válvula de saída e entrada foram fechadas, restando o gás etileno dentro da célula.

Alíquotas de amostragem do gás que ficou na parte interna da célula foram retiradas periodicamente. Estes intervalos de tempo não foram determinados com exatidão, mas procurou-se retirar as amostras em tempos aproximados nos dois ensaios realizados, em duplicata, em que foram submetidos os dois filmes com incorporação de zeólito.

As alíquotas retiradas foram analisadas no cromatógrafo a gás *Varian*, modelo 3400, acoplado ao integrador *Varian* 4290, para determinação da concentração de etileno. A área do filme exposta ao gás foi determinada pelo diâmetro interno da célula e foi igual a $0,0094\text{m}^2$.

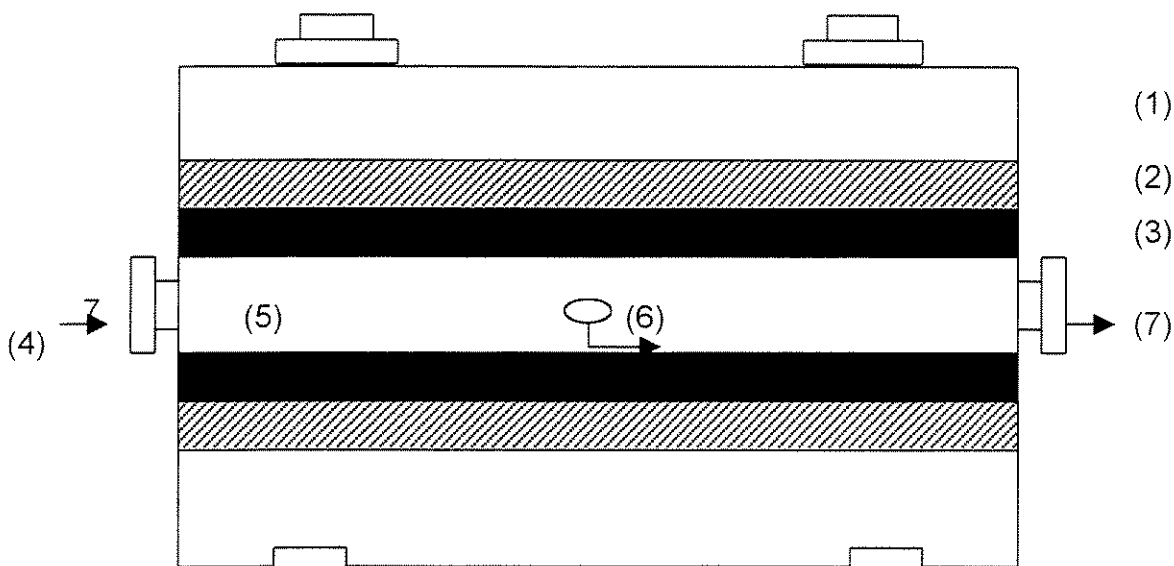


Figura 3.5: Esquema da célula de adsorção modificada a partir de uma célula de difusão, onde: 1- Corpo da célula de metal; 2- Placa metálica (impermeável a gás); 3- Filme com incorporação de zeólito; 4- Entrada do gás etileno; 5- Câmara central onde se estagnou a atmosfera com gás etileno; 6- Septo para retirada de alíquota de gás para análise da concentração de gás etileno presente; 7- Saída do gás etileno (limpeza da câmara central).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ZEÓLITO

4.1.1 DISTRIBUIÇÃO DO DIÂMETRO DE PARTÍCULA

A curva de distribuição de diâmetros e diâmetro médio das partículas do zeólito T, utilizado na fabricação dos filmes em estudo é apresentada na figura 4.1.

A distribuição de diâmetros das partículas registrada pelo Master Size, apresenta uma larga faixa de tamanhos: 0,49 a 48,24 μ m. Partículas de tamanho entre 0,49 a 0,58 μ m representam 1,54% do total e partículas de tamanho entre 41,43 a 48,24 μ m, representam 0,08% do volume total da amostra. A maior faixa de concentração de tamanho das partículas se encontra de 6,63 a 10,48 μ m, resultando em 22,39% do total.

É importante se conhecer o diâmetro médio das partículas do zeólito que foi incorporado à resina de PEBD, pois o tamanho destas pode proporcionar melhor ou pior distribuição do zeólito na resina, resultando em maiores ou menores taxas de permeabilidade, entre outras características dos filmes em questão.

Quando comparamos o zeólito W com o zeólito T, em relação ao diâmetro médio das partículas, o zeólito T apresenta valor de diâmetro médio maior que o zeólito W, que é de 3,5 μ m. Um menor diâmetro médio de partícula deve levar a uma distribuição mais homogênea das partículas, na massa polimérica.

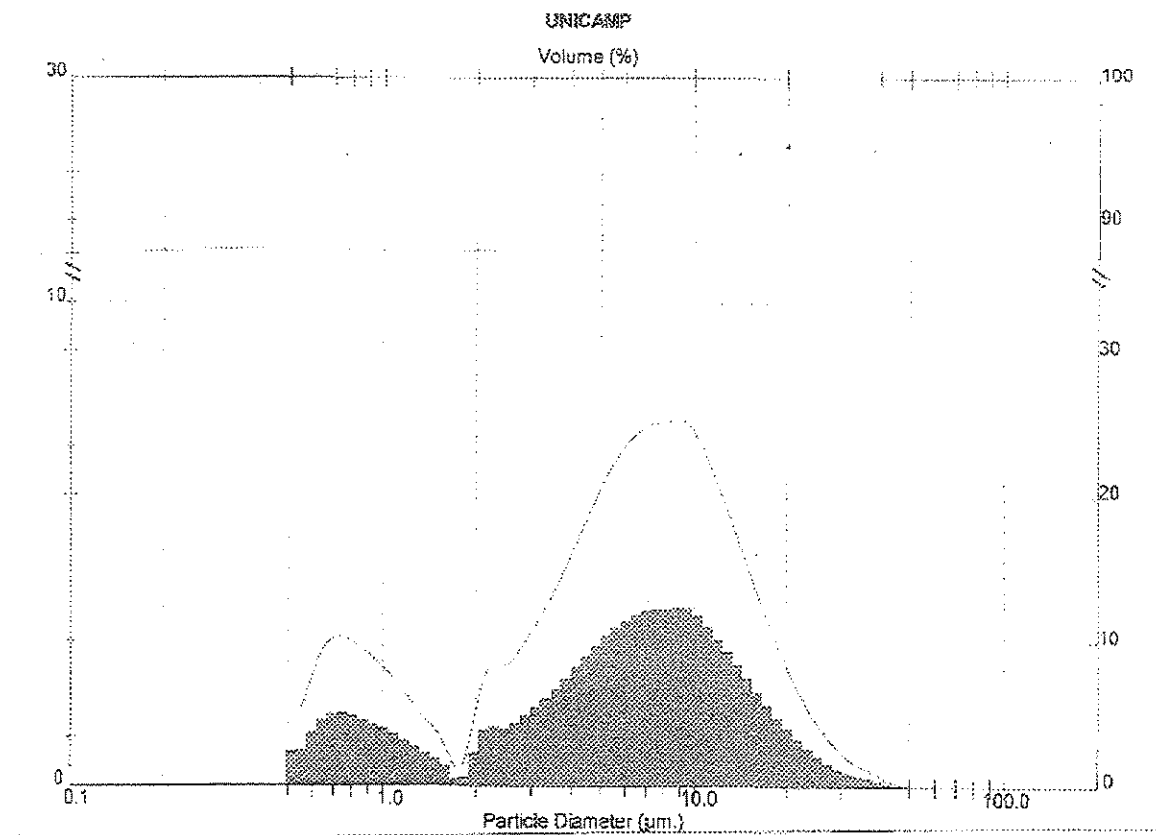


Figura 4.1- Distribuição de diâmetro da partícula do zeólito T.

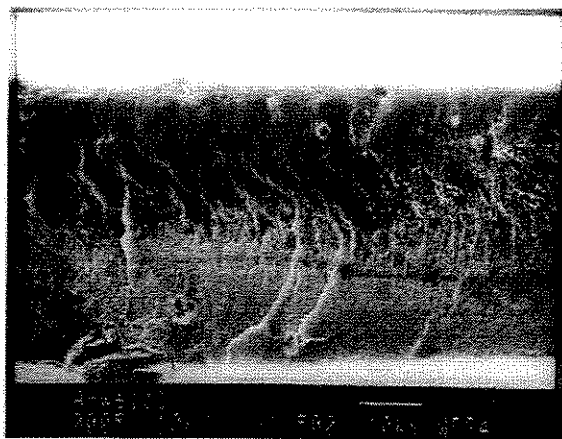
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Foi possível a fabricação de filmes de PEBD com zeólito previamente seco e incorporado, sem imperfeições como furos e bolhas, em todas as concentrações e nas duas espessuras pretendidas.

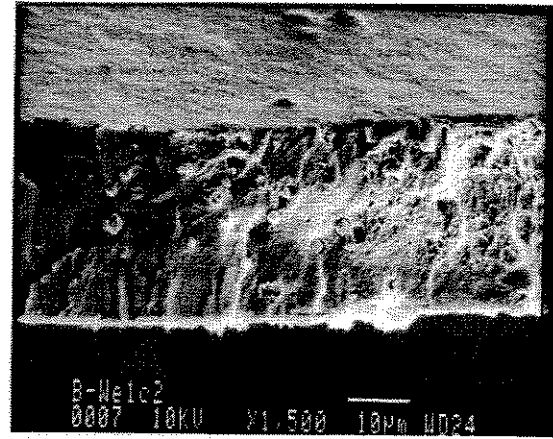
Contudo, em função das limitações de ajuste e controle de espessura do equipamento piloto usado na produção dos filmes, inclusive para a resina pura, não se conseguiu obter filmes com espessura uniforme, o que afetou a reprodutibilidade dos resultados dos testes de caracterização realizados para cada filme.

4.2.1 MORFOLOGIA

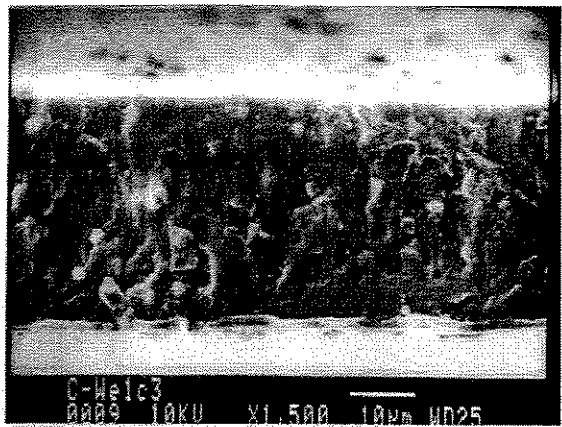
Através das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura – MEV, mostradas nas figuras 4.2 a 4.5, pode-se observar como as partículas de zeólito ficaram distribuídas por toda a espessura e também na superfície do filme polimérico.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.2: Micrografias dos filmes com espessura nominal igual a 40µm e com zeólito W incorporado nas seguintes concentrações: (a) 3%, (b) 5%, (c) 8% e (d) 12%.

A boa distribuição do zeólito na superfície do filme, com a exposição direta das partículas ao meio, deve facilitar o contato do zeólito com o etileno, que fica concentrado ao redor dos vegetais que serão embalados por este tipo de filme, facilitando a sua adsorção. O etileno não adsorvido pelas partículas na superfície dos filmes, irá se difundir através da resina, entrando em contato com as partículas minerais envolvidas por ela, ficando adsorvido no interior dos filmes.

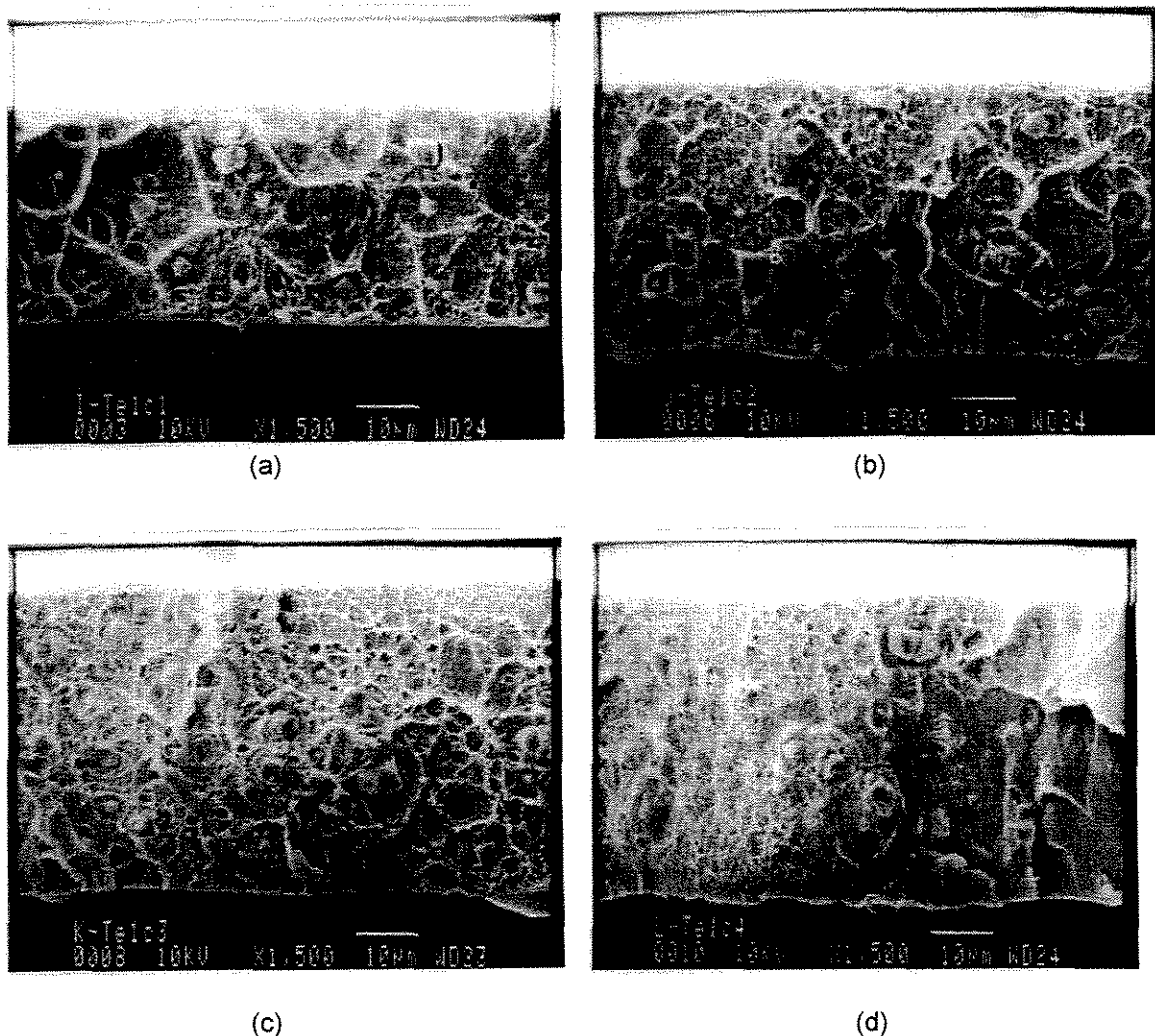


Figura 4.3: Micrografias dos filmes com espessura nominal igual a 40 μ m e com zeólito T incorporado nas seguintes concentrações: (a) 3%, (b) 5%, (c) 8% e (d) 12%.

A adsorção do etileno no zeólito é um fenômeno mais favorecido energeticamente do que o mecanismo adsorção-difusão do etileno que ocorre através da resina pura.

Provavelmente, a presença do zeólito distribuído por todo o filme, superficial e internamente, induzirá um fluxo do etileno da superfície do vegetal em direção ao filme, em decorrência da adsorção gradual do mesmo, reduzindo sua concentração no interior da embalagem em contato com o vegetal, desacelerando a maturação e ou reduzindo possíveis injúrias causadas pelo etileno.

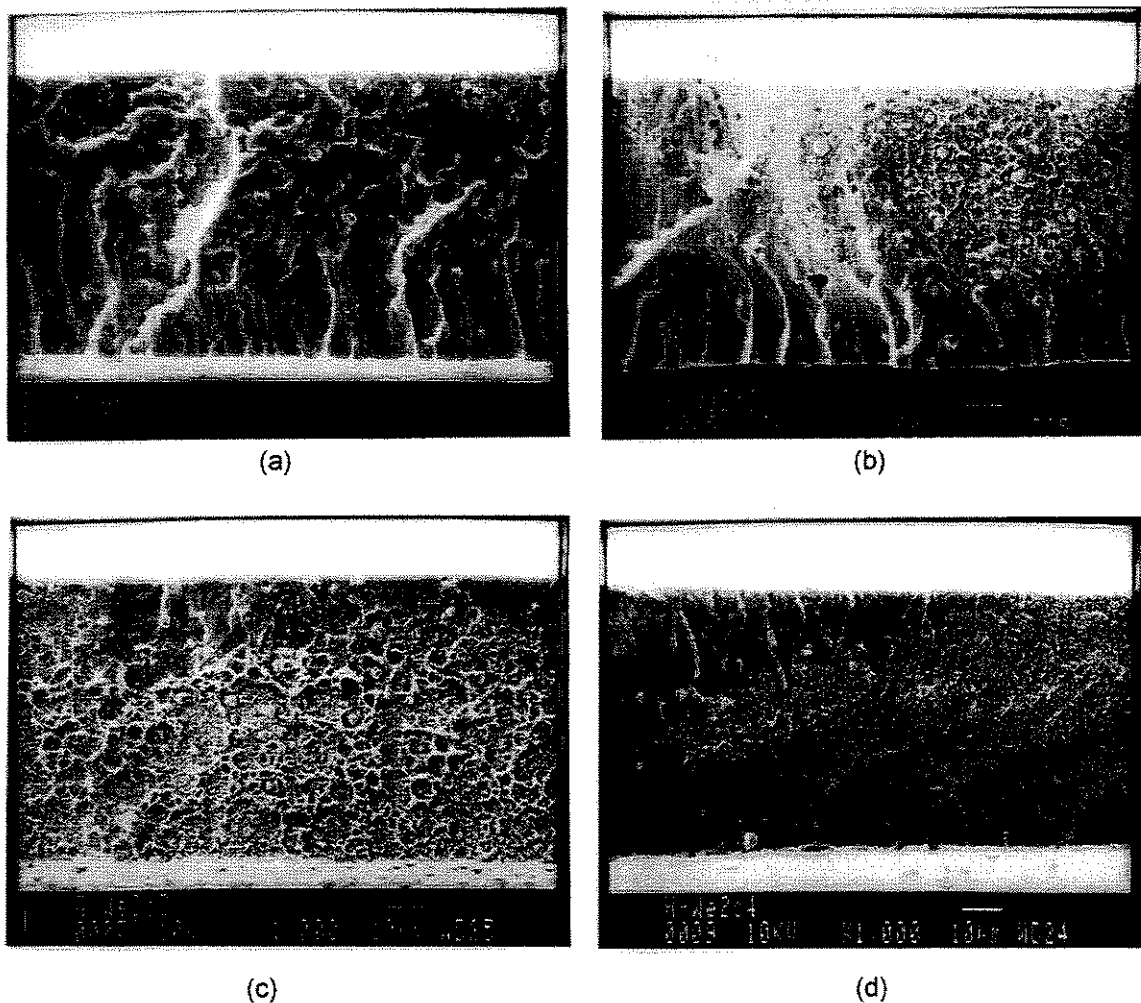


Figura 4.4: Micrografias dos filmes com espessura nominal igual a 60 μ m e com zeólito W incorporado nas seguintes concentrações: (a) 3%, (b) 5%, (c) 8% e (d) 12%.

Quanto mais próximo o filme com zeólito estiver do produto, mais facilmente o etileno entrará em contato com o zeólito, reduzindo a concentração na superfície do vegetal e, portanto, retardando o seu amadurecimento e evitando injúrias.

Se ao invés do zeólito distribuído na massa do polímero do filme, for usado um “sachet” de zeólito no interior da embalagem, a distância média a ser percorrida pelas moléculas de etileno até sua adsorção pelo mineral será maior, diminuindo a taxa de adsorção.

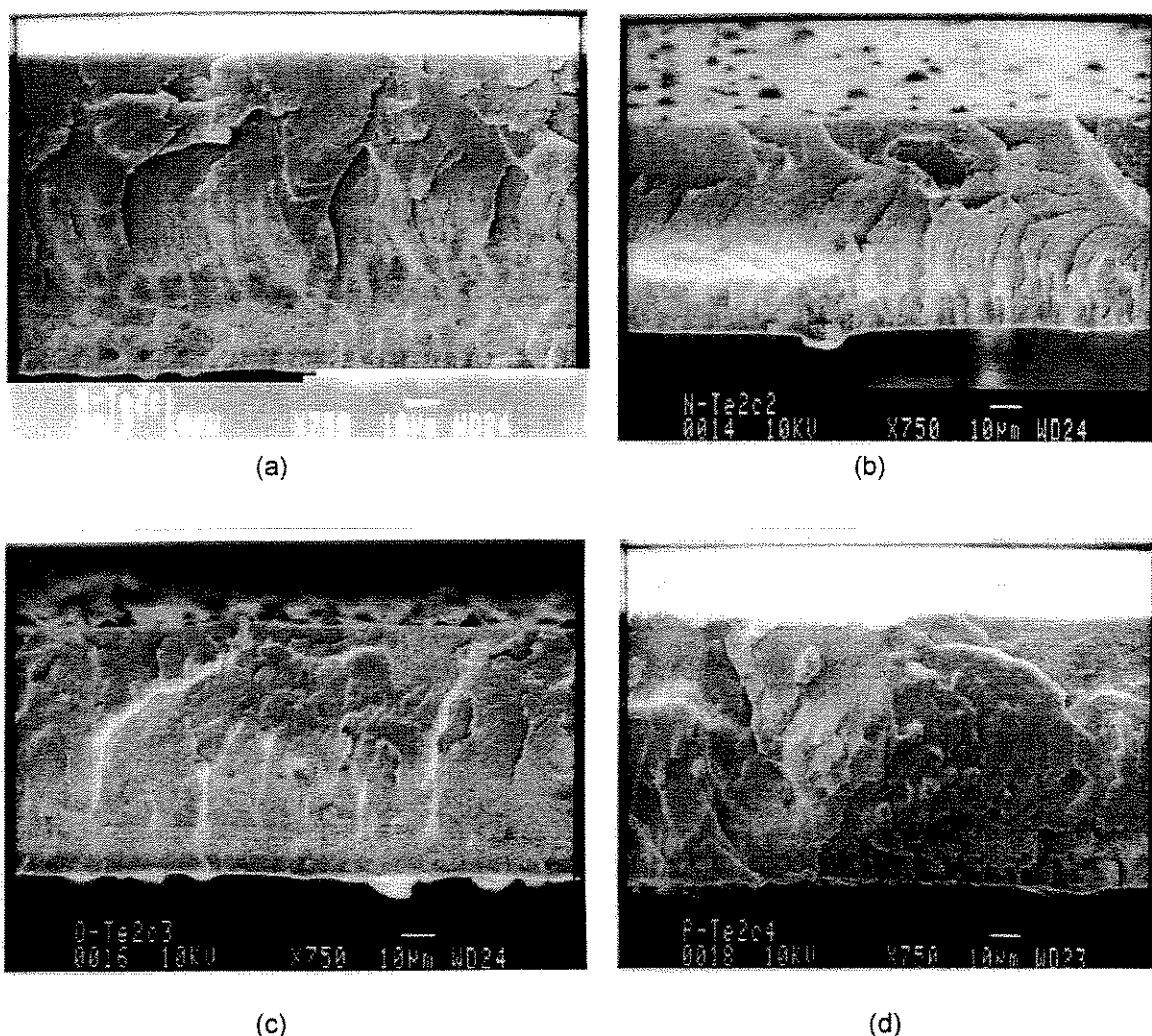


Figura 4.5: Micrografias dos filmes com espessura nominal igual a 60µm e com zeólito T incorporado nas seguintes concentrações: (a) 3%, (b) 5%, (c) 8% e (d) 12%.

Visualmente é possível observar a variação da espessura de algumas amostras através da escala das micrografias, conforme visto nas figuras de 4.2 a 4.5.

É possível observar que os filmes com espessura de 40 μ m tiveram uma distribuição do mineral mais homogênea na massa e na superfície do filme, comparativamente aos de 60 μ m de espessura. Mas, visualmente, verificou-se que, os filmes que supostamente teriam 40 μ m de espessura, apresentaram maior variação da espessura real do filme do que os de 60 μ m.

Nas micrografias, a rugosidade da superfície causada pela adição do mineral é claramente mostrada e é típica deste tipo de filme. Esta rugosidade pode ser benéfica em embalagens que serão estocadas umas sobre as outras, visto ser maior o atrito que facilita o empilhamento e evita o deslizamento.

4.2.2 GRAMATURA

A gramatura de um filme é uma determinação útil para avaliação do desempenho de um material de embalagem, visto essa característica estar relacionada à resistência mecânica e a barreira dos materiais.

Em filmes com incorporação de cargas (filmes heterogêneos), a medida da gramatura é mais representativa do que a medida da espessura, pois o material incorporado ocasiona irregularidades na superfície do filme, prejudicando a exatidão da medida da espessura feita comumente com a utilização de um micrômetro.

Nas tabelas 4.1 e 4.2 são apresentados os resultados de gramatura dos filmes. Estes resultados mostram que a maioria dos filmes com incorporação de zeólito apresentaram uma diminuição de gramatura quando comparado com filme sem incorporação. Era de se esperar que, quanto mais zeólito fosse incorporado

ao filme, maior seria sua gramatura, visto que a massa específica do zeólito é bem maior que a da resina. Este fato esperado, só se verificou para os filmes de espessura de 60 μ m com e 12% de zeólito T incorporado.

Tabela 4.1: Gramaturas totais dos filmes com 40 μ m de espessura.

Amostra (espessura-40 μ m)	Gramatura (g/m²)		
	Média	Intervalo de variação	Coefficiente de variação (%)
PE puro	44,0	43,3 – 45,6	2,3
PE + 3% zeólito W	28,2	26,4 – 32,5	8,8
PE + 5% zeólito W	29,9	26,6 – 33,0	8,7
PE + 8% zeólito W	34,7	32,2 – 37,1	5,2
PE +12% zeólito W	32,4	29,7 – 34,5	7,5
PE + 3% zeólito T	32,7	24,4 – 38,8	22,8
PE + 5% zeólito T	37,9	35,7 – 39,2	4,5
PE + 8% zeólito T	32,6	21,6 – 41,3	25,6
PE +12% zeólito T	39,0	34,9 – 44,8	12,8

Aparentemente na extrusão dos filmes com zeólito, a regulação da máquina para espessura do filme foi influenciada pela presença do zeólito, obtendo-se filmes com gramaturas diferentes das previstas, na maioria dos casos menor que a obtida para a resina pura.

Como mostram as tabelas 4.1 e 4.2, quando se considera, entretanto, para cada espessura, o aumento da concentração de zeólito incorporado, verifica-se um aumento de gramatura em quase todos os filmes.

Para se acertar a espessura desejada do filme com zeólito incorporado, provavelmente nova regulação deve ser feita a cada concentração usada. Vale

ressaltar que o equipamento utilizado para a confecção dos filmes era uma extrusora piloto, sem grandes recursos de ajuste e controle.

O intervalo de variação de gramatura entre as amostras com uma mesma porcentagem de incorporação de zeólito ao filme de PEBD é grande, provavelmente, em função da distribuição de zeólito incorporado na massa polimérica com mais aglomeração onde se obteve maior gramatura e com maior dispersão de zeólito em áreas onde se obteve menor gramatura.

Tabela 4.2: Gramaturas totais dos filmes com 60 μ m de espessura.

Amostra (espessura-60 μ m)	Gramatura (g/m²)		
	Média	Intervalo de variação	Coeficiente de variação (%)
PE puro	59,8	56,7 – 65,7	5,8
PE + 3% zeólito W	51,4	40,6 – 66,7	25,0
PE + 5% zeólito W	54,2	53,1 – 55,0	1,7
PE + 8% zeólito W	54,8	44,8 – 70,2	17,1
PE +12% zeólito W	57,8	54,4 – 61,6	4,9
PE + 3% zeólito T	60,3	42,8 – 71,5	25,2
PE + 5% zeólito T	47,7	44,2 – 57,4	11,5
PE + 8% zeólito T	59,1	42,0 – 72,8	20,8
PE +12% zeólito T	64,1	56,6 – 75,0	14,9

Novamente este resultado provavelmente está ligado à deficiência de homogeneização da massa e de recursos de ajuste e controle inerentes aos equipamentos de fabricação em escala de laboratório.

O intervalo de variação e o coeficiente de variação da gramatura, considerando as duas espessuras de filme, foram maiores para os filmes com

zeólito T, mostrando que o maior tamanho de partícula e ampla distribuição de diâmetro das partículas, dificultam a obtenção de uma dispersão homogênea das partículas de zeólito na resina, e portanto, a fabricação de um filme com gramatura uniforme.

4.2.3 TRANSMISSÃO DE LUZ

A incorporação de zeólito, um pó branco, ao filme de PEBD, reduz a transparência do filme. Através do ensaio de transmissão de luz, a vários comprimentos de onda, foram obtidos gráficos com os resultados para cada filme, com diferentes concentrações dos zeólitos incorporados e em cada espessura utilizada.

A percentagem de transmissão de luz é proporcional à transparência do filme. Quanto mais o filme transmite a luz incidente, mais transparente ele é.

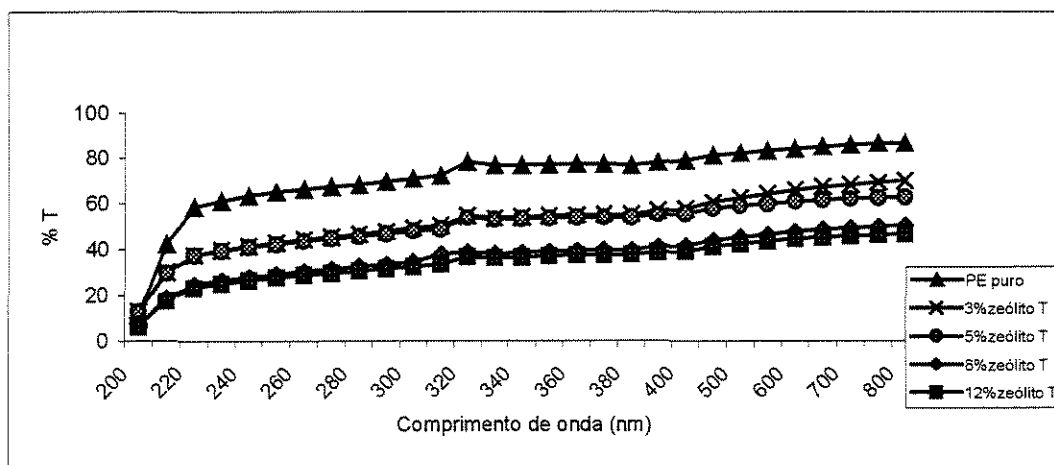


Figura 4.6: Transmissão de luz especular através de filmes de PEBD com, e sem incorporação de zeólito T, com espessura nominal de 40 μ m.

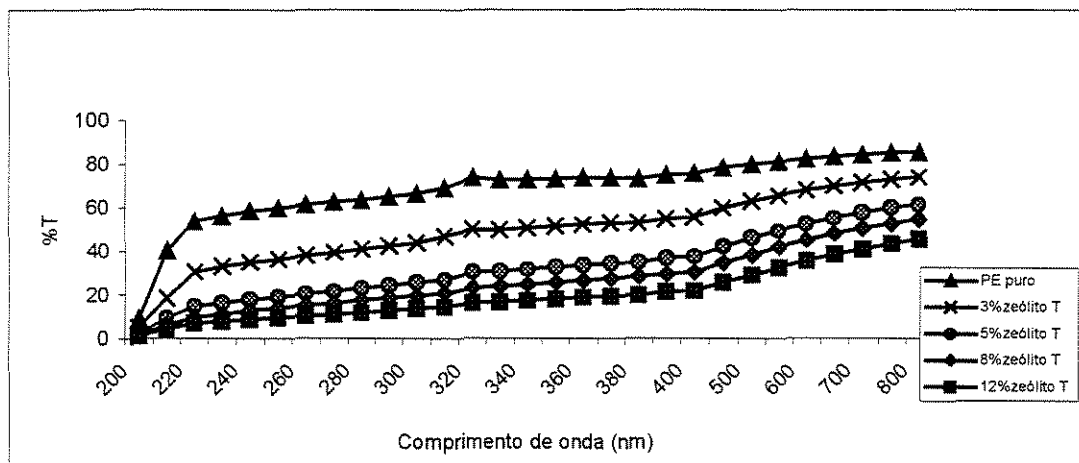


Figura 4.7: Transmissão de luz especular através de filmes de PEBD com, e sem incorporação de zeólito T, com espessura nominal de 60 μ m.

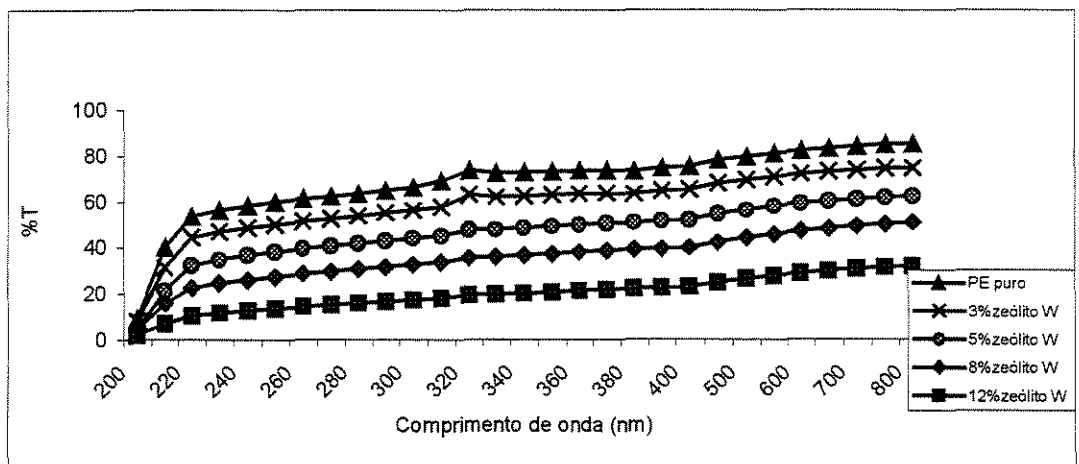


Figura 4.8: Transmissão de luz especular através de filmes de PEBD com, e sem incorporação de zeólito W, com espessura nominal de 40 μ m.

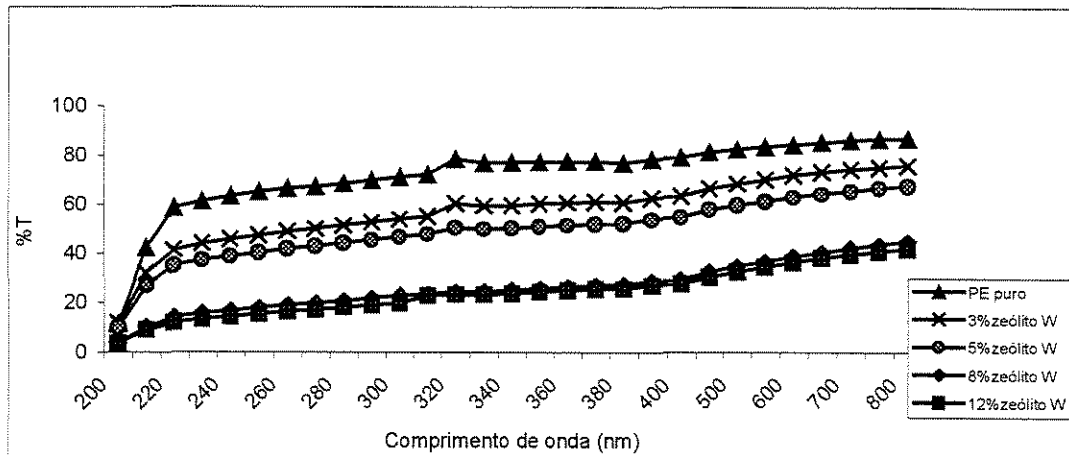


Figura 4.9: Transmissão de luz especular através de filmes de PEBD com, e sem incorporação de zeólito W, com espessura nominal de 60 μ m.

O comportamento apresentado pelos filmes nas figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9, mostram que o filme de PEBD puro é mais transparente que os filmes com incorporação de zeólito nas faixas de luz visível e ultra-violeta e que a transmissão de luz diminui, conforme a concentração de zeólito incorporado ao filme polimérico é aumentada.

A transmissão de luz é pouco maior para os filmes de menor espessura - 40 μ m apresentados nas figuras 4.6 e 4.8, comparados com os resultados dos filmes de maior espessura - 60 μ m apresentados nas figuras 4.7 e 4.9.

Com relação aos dois zeólitos utilizados, as figuras 4.6 e 4.7, mostram que para as duas espessuras utilizadas, os filmes com zeólito T, apresentaram maior diminuição de percentagem de transmissão de luz que os com zeólito W, para a concentração de 3% de zeólito em comparação com o PEBD puro.

Tal fato pode ser explicado pela diferença de granulometria dos dois zeólitos, sendo a do zeólito W menor, causando por isso, menor refração da luz, tornando o meio mais homogêneo.

A queda da porcentagem de transmissão de luz, com o aumento da concentração de zeólito incorporado foi mais gradual para o zeólito T, na

espessura de 60 μ m, e para o zeólito W, na espessura de 40 μ m; ocorrendo para o zeólito T, na espessura de 40 μ m, e para o zeólito W, na espessura de 60 μ m, uma queda de porcentagem de transmissão de luz por faixas de concentração: 3% e 5% muito próximas, seguidas de nova queda para 8% e 12%.

Para preservação do vegetal, é melhor que a embalagem não seja transparente pois, a presença da luz, acelera a oxidação nos vegetais embalados, porém, por questão de “marketing”, é preferível embalagem transparente.

Quanto à radiação sofrida pelos vegetais, é de interesse que a embalagem seja barreira à radiação U.V. (ultravioleta), que é uma radiação forte e ocasiona danos aos vegetais, prejudicando a sua qualidade.

A faixa de comprimento de onda da radiação U.V. está entre 200nm e 400nm, enquanto a faixa do visível está entre 350nm e 800nm havendo uma pequena faixa de sobreposição do U.V.-visível na faixa de 350nm a 400nm.

Na faixa do visível a porcentagem de transmissão de luz que é de 70 a 80% para o PEBD puro, cai para 60 – 40% para as concentrações de 3 – 5% e para 35 – 20% para 8 – 12% de zeólito, respectivamente.

Assim, se os filmes forem utilizados em embalagens de produtos para o mercado institucional, a perda de transparência dos filmes com incorporação de mineral não causará problemas.

4.2.4 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Em uma primeira etapa do teste de resistência à tração, foram realizados testes em amostras retiradas dos filmes, no sentido de fabricação dos mesmos. Os valores são apresentados nas figuras 4.10 e 4.11.

A incorporação do zeólito W ao filme de PEBD, com espessura nominal de $40\mu\text{m}$, praticamente não modificou a propriedade de resistência à tração dos filmes em relação ao filme puro, mantendo o valor em $1,56\text{Kg}/\text{mm}^2$, como pode ser verificado na figura 4.10.

Em filmes com incorporação de zeólito T, houve uma diminuição na resistência à tração em comparação com o filme de PEBD puro, com espessura nominal de $40\mu\text{m}$, decaindo de $1,56\text{Kg}/\text{mm}^2$ para um valor mínimo de $1,26\text{Kg}/\text{mm}^2$, quando 3% de zeólito T foi incorporado, conforme mostra a figura 4.10.

A diminuição da resistência à tração, quando o zeólito T, e não o zeólito W é incorporado ao filme de PEBD, com espessura nominal de $40\mu\text{m}$, pode estar relacionada com o diâmetro médio de partícula, que é maior para o zeólito T ($6,5\mu\text{m}$) quando comparado com o zeólito W ($3,5\mu\text{m}$).

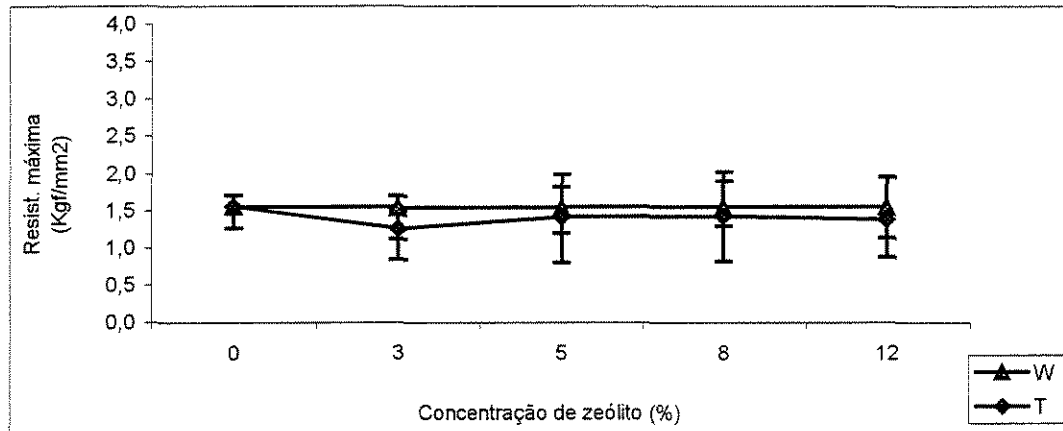


Figura 4.10 - Resistência máxima à tração, direção de fabricação, de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de $40\mu\text{m}$.

Quando a incorporação de zeólitos T e W foi feita em filme de PEBD, com espessura nominal de $60\mu\text{m}$, a queda na resistência à tração foi mais evidenciada, como mostra a figura 4.10.

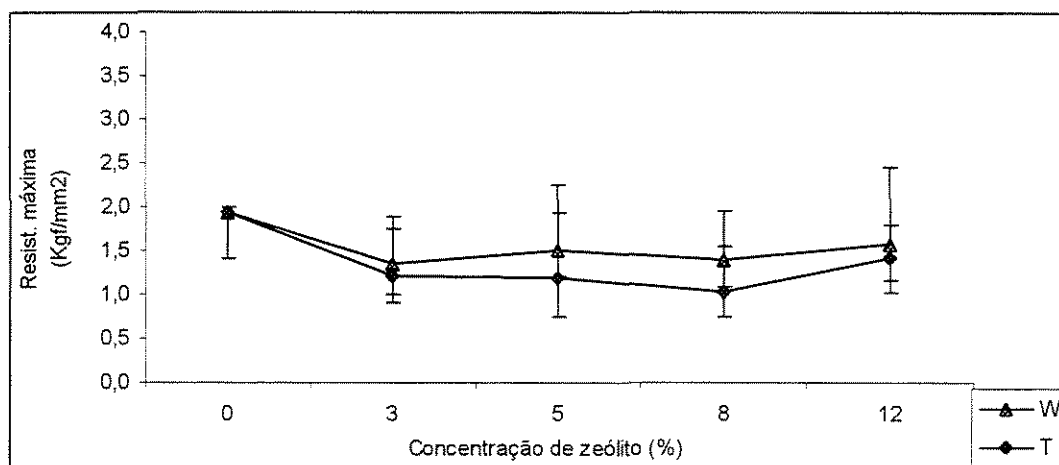


Figura 4.11 - Resistência máxima à tração, direção de fabricação, de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 60 μ m.

O filme de PEBD puro que apresentava resistência à tração de 1,93Kg/mm², teve sua resistência à tração diminuída para 1,21 e 1,33Kg/mm², quando foram incorporados 3% de zeólito T e W, respectivamente, conforme mostra a figura 4.10, mantendo-se neste nível para as demais concentrações.

As diferenças observadas nas figuras 4.10 e 4.11, entre as concentrações de 3, 5, 8 e 12%, não parecem ser significativas mesmo entre os dois zeólitos, devido as irregularidades observadas nas amostras.

A incorporação da carga mineral causou uma maior queda da resistência à tração do filme com maior espessura, sugerindo que poderia ser usado preferencialmente o filme incorporado com menor espessura. Nestes filmes de maior espessura, as partículas não tiveram boa dispersão na matriz polimérica e, provavelmente, seu acúmulo em certas regiões, proporcionou diminuição na resistência à tração.

Em uma segunda etapa do teste de resistência à tração, amostras foram retiradas dos filmes no sentido transversal ao de fabricação. Os valores são apresentados nas figuras 4.12 e 4.13.

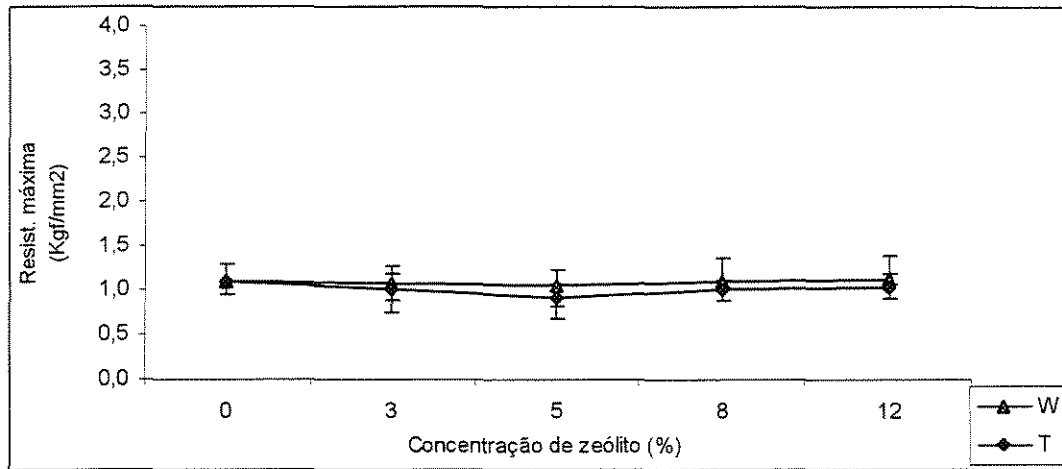


Figura 4.12 - Resistência máxima à tração, direção transversal a de fabricação, de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 40µm.

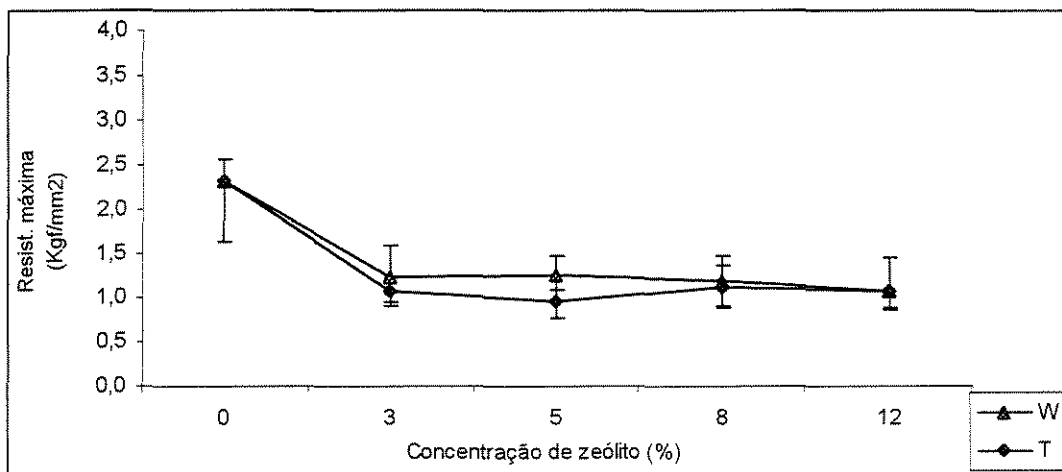


Figura 4.13 - Resistência máxima à tração, direção transversal a de fabricação, de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 60µm.

Os resultados obtidos para os testes de tração para as amostras na direção transversal a de fabricação, apresentaram resultados semelhantes aos obtidos para as amostras na direção de fabricação para as duas espessuras e os dois zeólitos.

4.2.5 TAXA DE PERMEABILIDADE AO VAPOR D' ÁGUA

A incorporação de zeólito e a espessura do filme influenciam a TPVA.

Como pode ser verificado pelos resultados apresentados nas figuras 4.14 e 4.15, a incorporação de mineral aumentou a TPVA comparativamente ao filme de PEBD puro, de forma mais acentuada, para os filmes de 40 μ m de espessura, onde a espessura da massa de polímero é menor e as partículas de zeólito ficaram mais dispersas do que para os filmes de 60 μ m.

Os filmes de 40 μ m incorporados com zeólito W apresentaram TPVA maior que a dos filmes com zeólito T.

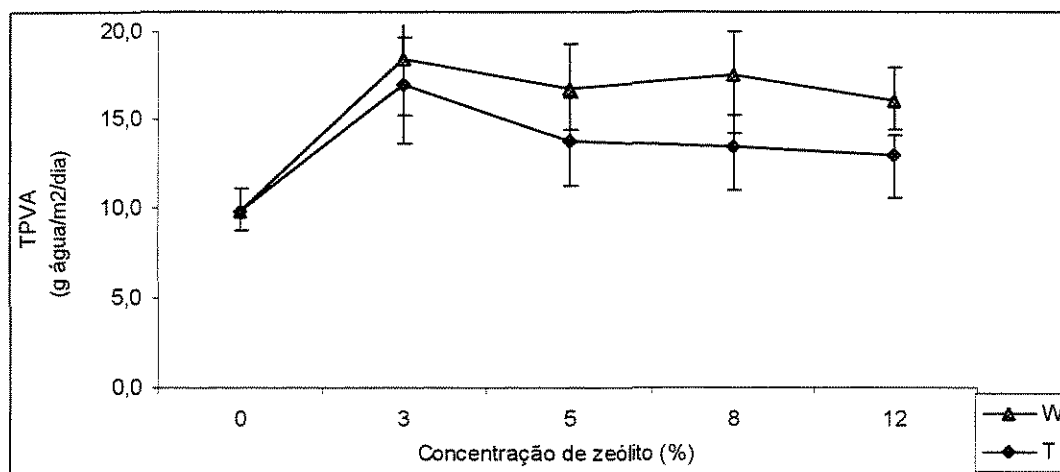


Figura 4.14: Taxas de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) a 38°C e 90% UR de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 40 μ m.

Para os filmes de 40 μ m, figura 4.14, as TPVA encontradas foram: para o PEBD puro 9,78g água/m²/dia a 38°C e 90% UR, teve um aumento para 18,41(W) e 16,88(T) para 3% de zeólito, começou a decair para 16,73(W) e 13,77(T) para 5% de zeólito; 17,49(W) e 13,36(T) para 8% de zeólito até 15,99(W) e 12,92(T) para 12% de zeólitos W e T, respectivamente.

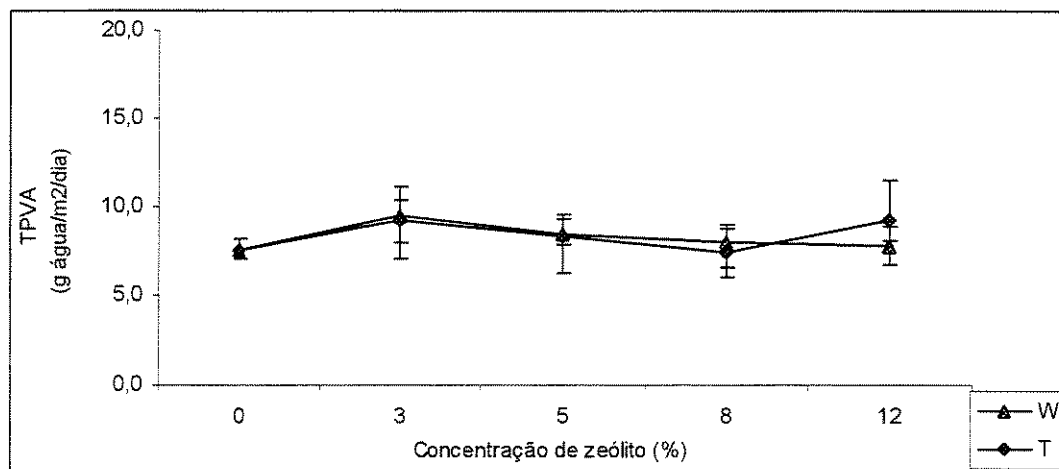


Figura 4.15: Taxas de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) a 38°C e 90% UR de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 60 μ m.

Para os filmes de 60 μ m, figura 4.15, as TPVA encontradas foram: para o PEBD puro 7,75g água/m²/dia a 38°C e 90% UR; aumentaram para 9,38(W) e 9,16 para 3% de zeólito; começaram a decair para 8,43(W) e 8,37(T) para 5% de zeólito; 7,94(W) e 7,40(T) para 8% de zeólito até 7,70(W) e 9,20(T) para 12% de zeólitos W e T, respectivamente.

Podemos observar nas figuras 4.14 e 4.15, para as duas espessuras de filme, que a incorporação de mineral aumentou a TPVA, que é maior para concentração de 3% do que para o filme de PEBD puro. Para maiores concentrações de zeólito incorporado (5 a 12%), a TPVA manteve-se relativamente constante.

A influência dos 3% de zeólito no aumento da TPVA foi, entretanto, maior para o filme de 40 μ m de espessura, onde a espessura da resina é menor e as partículas de zeólito tiveram melhor dispersão.

Isto também pode ser explicado pelo fato de que, como no filme de 60 μ m não houve uma boa dispersão do zeólito pela matriz, as propriedades da resina prevaleceram sobre a influência da incorporação do zeólito sobre a permeação do vapor d'água pelo filme.

Os filmes de 40 μ m incorporados com zeólito W apresentaram TPVA pouco maior que a dos filmes com zeólito T.

O resultado obtido de aumento de TPVA, em filmes com incorporação de zeólito, especialmente para a espessura de 40 μ m, é interessante, pois é desejável que a TPVA aumente em relação ao PEBD puro, para minimizar a condensação de umidade nas embalagens de produtos que respiram, como frutas e hortaliças.

4.2.6 TAXA DE PERMEABILIDADE AO OXIGÊNIO

A taxa de permeabilidade ao oxigênio de filmes de PEBD foi modificada pela incorporação dos zeólitos. Esta modificação varia de acordo com a concentração de zeólito incorporado ao filme polimérico.

As partículas do zeólito são encapsuladas pelo polímero, mas não apresentam nenhuma interação entre as interfaces, criando possivelmente caminhos preferenciais para a passagem do gás.

Nos filmes com 40 μ m de espessura, conforme pode ser observado na figura 4.16, houve aumento da TPO_2 para os dois tipos de zeólito W e T incorporados ao filme, com valores ligeiramente maiores de TPO_2 quando o zeólito T foi utilizado.

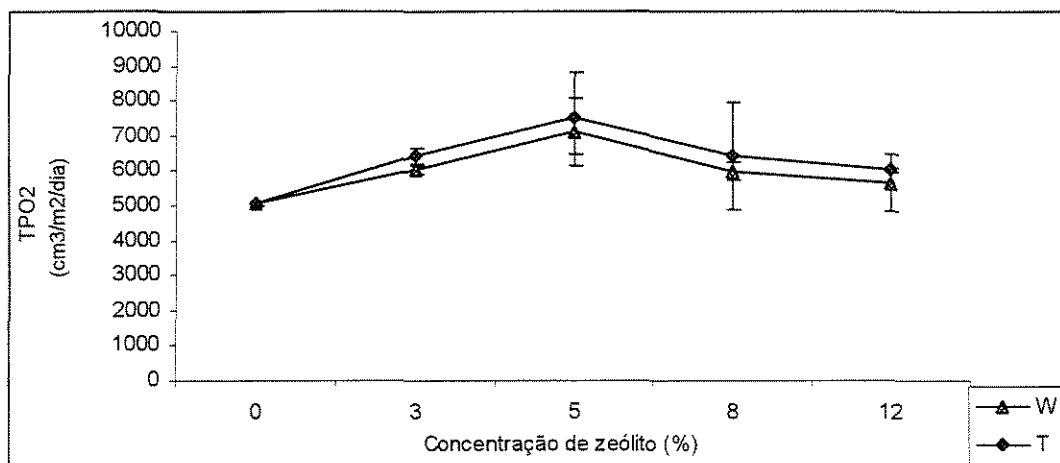


Figura 4.16: Taxas de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2) a 25°C e 1atm de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 40 μ m.

A TPO_2 cresceu, quando se compara o filme de 40 μ m de PEBD puro com os filmes com incorporação de zeólito, de 5040cm³(CNTP)/m²/dia a 25°C e 1atm para 6028 (W) e 6419 (T) com 3% de zeólito incorporado. O aumento ainda foi maior para os filmes com 5% de zeólito incorporado de 5040 para 7117 (W) e 7493 (T). Para as concentrações de 8% e 12%, respectivamente as TPO_2 diminuíram para valores de 5985 e 5599 para zeólito W e 6440 e 6023 para o zeólito T.

Nos filmes com 60 μ m de espessura, conforme pode ser observado na figura 4.17, não houve aumento na TPO_2 nos filmes incorporados com zeólito, comparados com o filme de PEBD puro, na mesma espessura. Observou-se, pelo contrário, uma ligeira queda da TPO_2 com o aumento da concentração de zeólito W ou T, incorporado ao filme, a partir de 5%.

Provavelmente, acima de determinada concentração, as partículas minerais começam a criar uma barreira física à difusão do permeante, pelo surgimento de agregados de partículas, devido a dificuldade de distribuição das mesmas na matriz polimérica.

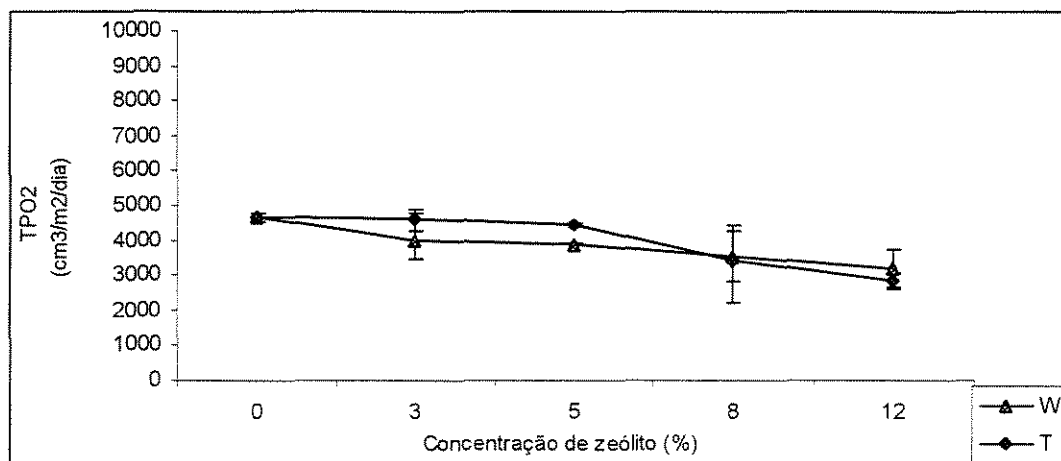


Figura 4.17: Taxas de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) a 25°C e 1atm de filmes incorporados com zeólito T e W, com espessura nominal de 60μm.

É desejável o aumento da taxa de permeabilidade ao oxigênio em relação ao PEBD puro, como foi obtido no filme de 40μm, para aplicação deste tipo de embalagem para produtos de alta taxa respiratória, como as frutas e hortaliças.

4.2.7 TAXA DE PERMEABILIDADE AO GÁS CARBÔNICO

Com a incorporação do mineral zeólito ao filme de PEBD, a TPCO₂, também foi alterada.

Filmes de 40μm de espessura, conforme pode ser observado na figura 4.18, apresentaram TPCO₂ maiores para os filmes com incorporação de zeólito, quando comparados ao filme de PEBD sem zeólito, sendo os maiores valores de TPCO₂, aqueles obtidos para os filmes com 5% de zeólito, para os dois zeólitos utilizados.

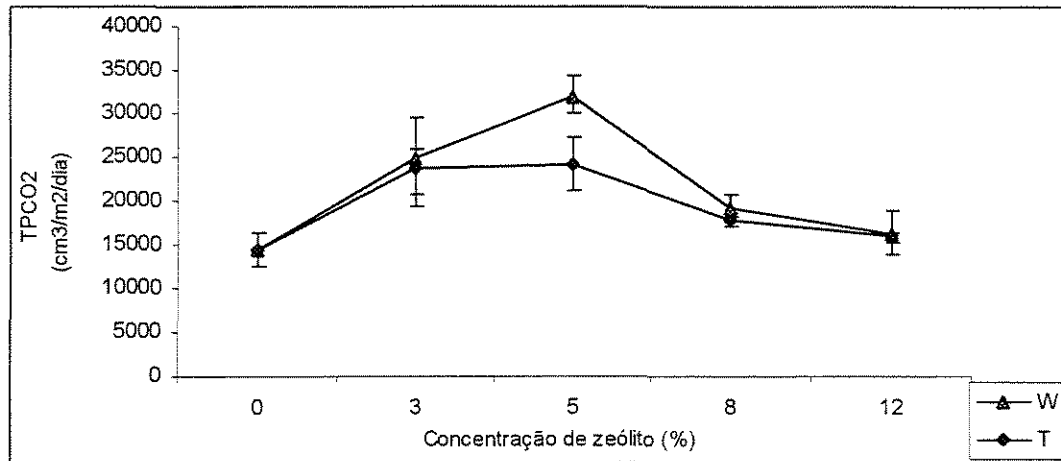


Figura 4.18: Taxas de permeabilidade ao gás carbônico (TPCO₂) a 25°C e 1atm de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 40µm.

O valor de TPCO₂ encontrado para o filme de PEBD puro com 40µm foi de 14336cm³(CNTP)/m²/dia a 25°C e 1atm. Para 3% de zeólito incorporado, obteve-se os valores de 24804 e 23622 para os zeólitos T e W, respectivamente. Com a incorporação de 5% de zeólito T ou W, a TPCO₂ apresentou seus maiores valores 31824(T) e 26122 (W).

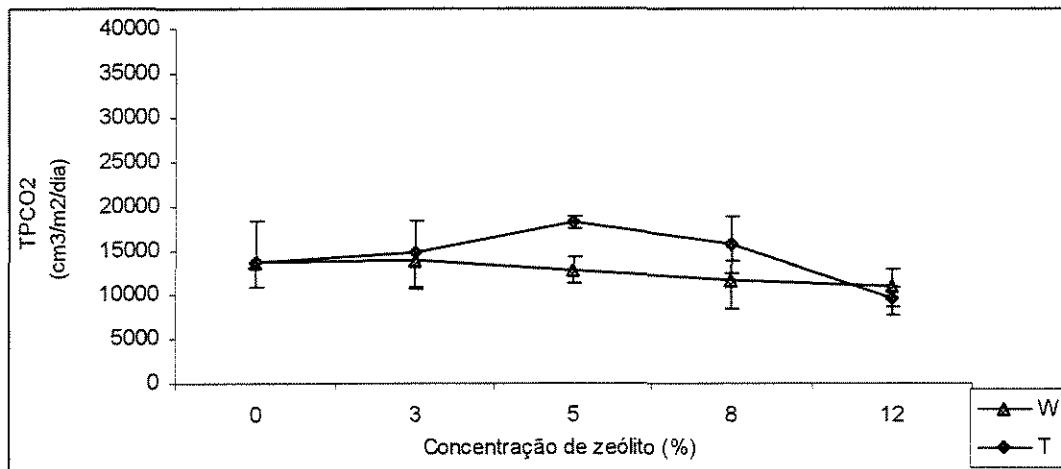


Figura 4.19: Taxas de permeabilidade ao gás carbônico (TPCO₂) a 25°C e 1atm de filmes com incorporação de zeólito T e W, com espessura nominal de 60µm.

Para concentrações maiores que 5%, as $TPCO_2$ decresceram para 18982 (T) e 17823 (W) e para 8% e 16064 (T) e 15797 (W) para 12%, conforme mostra a figura 4.18.

Para os filmes com 60 μ m de espessura, conforme mostra a figura 4.19, houve um aumento na $TPCO_2$ com a incorporação de zeólito T, com o valor aumentando de 13567cm³(CNTP)/m²/dia a 25°C e 1atm, para PEBD puro, para 14691 com 3% e 18191 com 5%. A partir de 8% a $TPCO_2$ decresceu para 15639 e para 9568 com 12% de zeólito T incorporado. Para o zeólito W, os valores de $TPCO_2$ para filmes de 60 μ m praticamente não se alteraram, em relação ao filme de PEBD puro.

O aumento da taxa de permeabilidade ao gás carbônico, como o que ocorreu para os filmes de 40 μ m, com zeólito incorporado, é desejável, para que o gás carbônico produzido na respiração dos vegetais embalados, não se acumule, causando-lhes injúrias fisiológicas irreversíveis. Este processo, junto com a permeação controlada de oxigênio para dentro da embalagem, proporciona maior vida de prateleira aos vegetais.

A partir das figuras 4.18 e 4.19, também podemos verificar que acima de 5% de concentração de zeólito, as partículas começam, provavelmente, a criar uma barreira física à difusão do permeante, pelo surgimento de agregados de partículas, pela dificuldade de distribuição, diminuindo a $TPCO_2$.

4.2.8 ADSORÇÃO DE ETILENO

Para este teste, foram escolhidos o filme com incorporação de 5% de zeólito W e o filme com 5% de zeólito T, ambos com espessura de 40 μ m. Esta escolha se deu pelo fato destes dois filmes apresentarem os melhores resultados, comparativamente aos demais filmes estudados, nos testes a que foram previamente submetidos.

Os resultados obtidos no teste de adsorção de etileno pelo filme com incorporação de 5% de zeólito W e pelo filme com incorporação de 5% de zeólito T, ambos com 40 μ m de espessura, são apresentados na figura 4.20 e mostra que a concentração de etileno foi diminuindo, ou seja, o filme foi adsorvendo gradativamente o gás etileno presente na câmara interna da célula, com o decorrer do tempo.

A concentração inicial de etileno na câmara interna da célula, no teste com o filme com o zeólito W, era inicialmente de 10,65ppm e caiu para 2,90ppm no final de 265horas. Com o filme com o zeólito T, esta concentração caiu de 15,49ppm para 6,52ppm no final de 265horas. A queda da concentração de etileno na câmara interna da célula foi de 73% para o filme com zeólito W e de 58% para o filme com zeólito T.

No filme com zeólito T, houve uma queda mais acentuada da concentração de etileno na câmara interna da célula, no período de 1 a 85horas, enquanto no filme com zeólito W, a queda acentuou-se entre 85 e 140horas, mostrando que a maior eficiência dos filmes encontra-se em tempos diferentes.

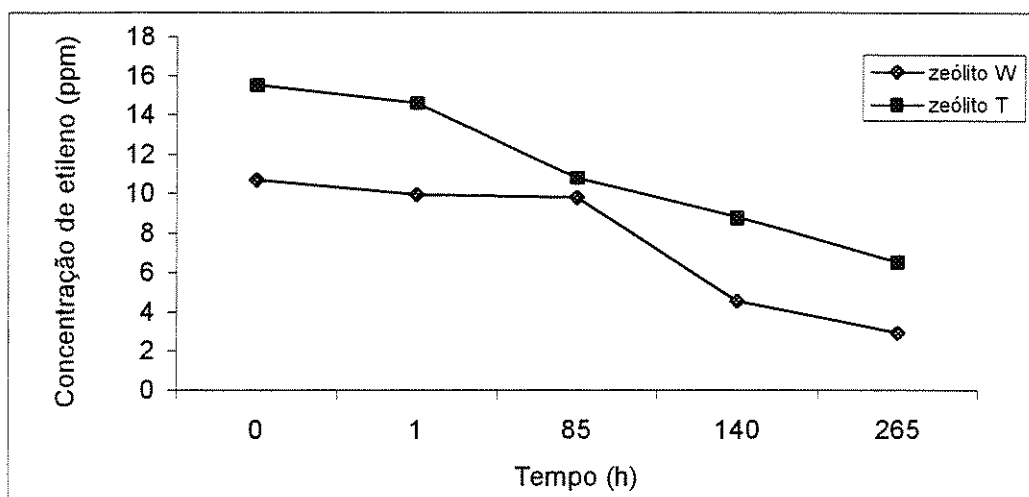


Figura 4.20: Concentração de etileno no interior da célula de adsorção para filmes com incorporação de 5% de zeólito T e W com 40 μ m de espessura nominal.

Estes testes foram realizados com a adaptação de uma célula de difusão e com um procedimento ainda provisório. Estudos maiores sobre um melhor equipamento e um procedimento para uma padronização e normalização dos testes são necessários para uma garantia dos resultados.

Não há metodologia descrita na literatura para realização do teste de adsorção de etileno em filmes ativos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

1- Foi possível a fabricação e caracterização de filmes de PEBD, com 40 e 60µm de espessura com incorporação de 3, 5, 8 e 12% de zeólito T e zeólito W.

2- Houve dificuldade, com o equipamento utilizado, na produção de filmes ativos com distribuição homogênea de partículas e espessura uniforme, o que foi evidenciado na medida da gramatura e microscopia eletrônica de varredura. Como consequência, algumas propriedades apresentaram grandes intervalos e coeficientes de variação das medidas, dificultando as conclusões.

3- Os filmes de 40µm de espessura, com incorporação de zeólito T e W, apresentaram aumento significativo nas taxas de permeabilidade ao vapor d'água, enquanto, os filmes com espessura de 60µm, pôr terem melhor propriedade de barreira à gases pelo predomínio das propriedades da matriz polimérica, provavelmente, devido a má dispersão das partículas incorporadas, não tiveram mudanças significativas da TPVA.

4- Houve aumento na taxa de permeabilidade aos gases O₂ e CO₂ dos filmes de 40µm de espessura com incorporação de zeólito T e W. Não houve aumento significativo destas taxas para os filmes com incorporação de zeólito, com espessura de 60µm.

5- Para os filmes com 40µm, quando a concentração de zeólito incorporado ultrapassou um limite (5%), as TPO₂ e TPCO₂ decaíram, provavelmente, pela formação de uma barreira física formada pelas partículas.

6- Ensaios preliminares de adsorção, mostraram que houve adsorção de gás etileno pelos filmes de 40µm de espessura, com incorporação de 5% de zeólito T e W; filmes escolhidos para os testes, devido terem apresentado, proporcionalmente, as melhores TPO₂ e TPCO₂ e boa TPVA.

7- É necessário o desenvolvimento de um sistema de medição da taxa de adsorção de etileno por filmes ativos, visto o utilizado ser provisório, e não se ter encontrado na literatura qualquer método ou norma descritos.

8- A resistência a tração dos filmes incorporados com zeólito foi inferior a do PEBD puro, característica que pode ser minimizada pelo uso de PEBD linear (PEBDL) ou blendas PEBD/ PEBDL.

9- A transparência dos filmes, como era previsto, foi prejudicada pela incorporação de zeólito, sendo os filmes com espessura de 40µm os menos influenciados. A aparência do filme pode ser melhorada para a comercialização através da utilização de pigmentação.

10- A presença do zeólito na superfície do filme, aumenta a sua rugosidade, aumentando o coeficiente de atrito do filme, que pode ser interessante para a estocagem, especialmente de sacaria de grande volume, em pilhas.

A partir das conclusões listadas acima, temos que, os filmes de 40µm com incorporação de 5% de zeólito, foram os que apresentaram as melhores taxas de permeação de gases e boa taxa de permeação de vapor d'água, que foram sempre maiores do que as obtidas para filme de PEBD puro. A diminuição da resistência à tração verificada, entretanto, poderá ser superada pela utilização de polietileno de baixa densidade linear – PEBDL ou de blendas PEBD/PEBDL como matriz polimérica.

Estas características de permeação desejáveis obtidas, em adição a sua capacidade de adsorção de etileno, tornam, portanto, o filme ativo desenvolvido neste trabalho, num filme provavelmente mais adequado à embalagem de frutas e hortaliças, demonstrando o seu potencial para uso no transporte, estocagem e comercialização destes produtos.

O desenvolvimento de embalagens adequadas à frutas e hortaliças é muito importante para a economia do país, pois este segmento é responsável, na área de produção e comercialização de alimentos, pelas maiores perdas e grande geração de resíduos sólidos, com todas as consequências ao meio ambiente e à sociedade, que acaba consumindo um produto de menor qualidade e mais caro.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver os filmes com incorporação de zeólito utilizando a resina de polietileno de baixa densidade linear que melhora, principalmente, as propriedades mecânicas do filme.
- Desenvolver uma metodologia e um equipamento mais apropriados à realização do teste de adsorção de etileno.
- Verificar a eficiência dos filmes produzidos em testes práticos de vida de prateleira, embalando frutas e hortaliças nos filmes ativos.
- Verificar a influência de temperaturas de refrigeração e temperatura ambiente na permeabilidade e adsorção dos filmes ativos.
- Realizar estudos sobre um zeólito mais apropriado, concentração de incorporação deste zeólito e granulometria mais adequadas.
- Adicionar na fórmula do *masterbatch* um aditivo “anti-fog” para evitar a formação de gotículas de água dentro da embalagem.
- Adicionar na fórmula do *masterbatch* um pigmento para melhorar a aparência visual do filme com incorporação de zeólito, que não é transparente como os filmes sem incorporação.
- Utilizar análise estatística dos resultados para auxiliar as conclusões.

- Preparar *masterbatch* com a utilização de extrusora, para melhor homogeneidade na distribuição do zeólito na massa polimérica.
- Fabricar filmes com equipamento que possua maiores possibilidades no controle de espessura dos filmes, para que os mesmos sejam mais uniformes, fornecendo menores intervalos e coeficientes de variação nos resultados dos testes de caracterização.
- Realizar, após a obtenção de filmes com homogeneidade comprovada, na distribuição das partículas de zeólito, estudos de análise térmica dos filmes produzidos com e sem zeólito, para verificação da influência da incorporação do zeólito e de sua granulometria, na cristalinidade e temperatura de transição vítrea da matriz polimérica (Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC) e da concentração de zeólito realmente incorporado ao filme fabricado (Análise Termo-gravimétrica -TGA). Tais análises foram implementadas neste trabalho, mas não apresentaram resultados conclusivos, pois a amostra utilizada é muito pequena (dezenas de mg) e deve ser representativa do material estudado, condição não apresentada pelos filmes que foram produzidos.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM D646-92; 1996. 4p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM D1003-95; 1995. 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM D882-91; 1996. 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM E96-95; 1995. 8p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. ASTM D3985-81; 1996. 6p.

BILLMEYER Jr., F.W. Textbook of Polymer Science. New York: Wiley Interscience Publication, 3 ed, 1984.

BRODY, A. L. What's Active about Intelligent Packaging. *Food Technology*, v.55, n.6, p.75-78, Junho 2001.

BURG, S.P., BURG, E.A. The role of ethylene in fruit ripening. *Plant Physiol*, 1962, 37:179-189.

CANNING & FILLING. Active Packs, p.34-36, Maio 1999.

CAVALCANTE Jr., C.L. Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1998. 188p. Tese (Concurso Público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará).

CETEA Novas Tecnologias de Acondicionamento de Alimentos – Embalagens Flexíveis e Semi – Rígidas. Campinas: ITAL, 1988. Cap V: p. 105-134.

CROTHERS, D. Fresh-cut Packaging Primer: What Every Retailer Should Know. *Produce Business*, p. 27-33, Agosto 1994.

DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD., Tokio-JP, Mitsuo Matsui. Film for Keeping Freshness of Vegetables and Fruits. C.I. B65D85/34, A23B7/148. WO 89/00960; Agosto 1989.

EXAMA, A., *et al.* Suitability of Plastic Films for Modified Atmosphere Packaging of Fruits and Vegetables. *Journal of Food and Science*, v.58,n.6, p.1365-1370, 1993.

GARCIA, E.E.C., PADULA, M., SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. Embalagens Plásticas: Propriedades de Barreira. Campinas: ITAL, 1989, 44p.

GEPEA Sistemas de Conservação de Frutas. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP. 57p.

GIANNETTO, G.P. Zeólitas – Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales Caracas: Edit. Innovation Tecnologica, 1990.

ISHITANI, T. Packaging for Freshness Preservation – Fresh Fruits and Vegetables. *Packaging Japan*, p.30-37, Setembro 1993.

MADI, L., MÜLLER, M. Tendências da Indústria Brasileira de Embalagem na Virada do 188as. . Brasil Pack Trends. Campinas: CETEA/ITAL, 1998, 110p.

MCLLWAINE, K. Australian film keeps fruit fresh for weeks. *Plastics News*, Junho 1992.

- OLIVEIRA, L.M., *et al.* Ensaios para Avaliação de Embalagens Plásticas Flexíveis. Campinas: CETEA, 1996, 219p.
- PASTORE, H.O. Sistemas Zeolíticos Micro e Mesoporos. XIV Encontro Nacional dos Estudantes de Química. Goiânia, 1995, 45p.
- REVISTA EMBANEWS. Especial Produto: Embalagem oferece maior proteção para frutas e legumes, p.58, Abril 1993.
- ROONEY, M. L. Active Food Packaging. Australia: Edit. Chapman & Hall, 1 ed., 1995.
- SALAME, M. The Use of Barrier Polymers in Packaging. Fourth Ryder European Conference on Plastics and Packaging for Food and Beverages. Novembro 1989.
- SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. Embalagens “Inteligentes” para Vegetais. Informativo CETEA, vol.7,n.3, p.9-11, Campinas 1995.
- SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. Embalagens para Vegetais Minimamente Processados – Fresh Cut. Informativo CETEA, vol.9, n.5, p.8-11, Campinas 1997.
- SARANTÓPOULOS, C.I.G.L., *et al.* Embalagens com Atmosfera Modificada. Campinas: CETEA/ITAL., 1996, p.114.
- SCOLARO, M., PIERGIOVANNI, L., FAVA, P. Film Plastici com Inclusion di Zeoliti per la Conservazione dell’Ortofrutta. Rassena dell Imballaggio, s.l.,n.8, p.6-8, Abril 1997.
- SINO, M. A. Cresce a Produção de Filmes com Barreira. *Plástico Moderno*, p.24-32, Novembro 1997.
- VERMEIREN, L. *et al.* Developments in the active packaging of foods. *Trends in Food Science & Technology*, v.10, p.77-86, 1999.